

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

П.С. ФАХРЕТДИНОВ, И.М. АБДРАФИКОВА, И.И. МУХАМАТДИНОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ
И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ**

Учебное пособие по «Химии нефти и газа»

Казань - 2015

УДК 665.6.(075.8)
ББК Г24

*Принято на заседании кафедры высоковязких нефтей и
природных битумов
Протокол № 1 от 27 августа 2014 года*

Рецензенты:

доктор технических наук,
профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

А.Ф. Кемалов;

кандидат технических наук,
доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов КФУ

Р.А. Кемалов

Фахретдинов П.С.

Исследование свойств нефтей и природных битумов / П.С. Фахретдинов, И.М. Абдрафикова, И.И. Мухаматдинов. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 126 с.

Пособие представляет собой лабораторный практикум курса «Химия нефти и газа» по исследованию свойств нефтей и природных битумов. Рассмотрены свойства нефтей, нефтепродуктов и природных битумов и обобщены литературные данные по методам исследования их свойств. В пособии приведены взятые из литературы наиболее удобные для выполнения лабораторные работы по исследованию нефтей и природных битумов.

Предназначено в качестве учебно-методического пособия для студентов нефтяных и химико-технологических вузов, изучающих курс «Химия нефти и газа», а также для инженерно-технических и научных работников, занятых в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности.

© Фахретдинов П.С., 2015
© Казанский университет,

2015

Оглавление

Введение	5
Свойство нефти и нефтепродуктов	5
Лабораторная работа № 1	
Определение содержания механических примесей в нефти	8
Лабораторная работа № 2	
Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах	11
Лабораторная работа № 3	
Метод определения серы сжиганием в лампе	17
Лабораторная работа № 4	
Методы, основанные на рентгеновском излучении	24
Лабораторная работа № 5	
Определение плотности нефтепродуктов	35
Лабораторная работа № 6	
Определение вязкости нефтепродукта	47
Лабораторная работа № 7	
Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки при атмосферном давлении	52
Лабораторная работа № 8	
Определение давления насыщенных паров	60
Лабораторная работа № 9	
Определение содержания хлористых солей	69
Лабораторная работа № 10	
Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава нефтепродуктов	74
Лабораторная работа № 11	
Определение коксуемости нефтей и нефтепродуктов	80
Лабораторная работа № 12	
Определение смолисто-асфальтовых веществ	83

Лабораторная работа № 13	
Определение зольности нефти и нефтепродуктов	95
Лабораторная работа № 14	
Определение температуры вспышки в открытом тигле	106
Лабораторная работа № 15	
Определение температуры вспышки в закрытом тигле	112
Лабораторная работа № 16	
Определение температуры застывания	117
Библиографический список	123

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нефти и нефтепродуктов

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложные смеси углеводородов и их гетеропроизводных. Анализ таких смесей с выделением индивидуальных соединений требует много времени. Поэтому в технологических расчетах при определении качества сырья, продуктов нефтепереработки и нефтехимии часто пользуются данными технического анализа, который состоит в определении некоторых физических, химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов. С этой целью используют следующие методы, в комплексе дающие возможность охарактеризовать товарные свойства нефтепродуктов в различных условиях эксплуатации, связать их с составом анализируемых продуктов, дать рекомендации для наиболее рационального их применения:

- химические, использующие классические приемы аналитической химии;
- физические - определение плотности, вязкости, температуры плавления, замерзания и кипения, теплоты сгорания, молекулярной массы, а также некоторых условных показателей (пенетрация, дуктильность);
- физико-химические - колориметрия, потенциометрическое титрование, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография;
- специальные - определение октанового и цетанового числа моторных топлив, химической стабильности топлив и масел, коррозионной активности, температуры вспышки и воспламенения и др.

Нефть - это природная смесь большого числа углеводородов различных классов и неуглеводородных компонентов: серо-, кислород- и азотсодержащих соединений, смолистых и асфальтеновых веществ (САВ). Нефть залегает в пористых породах: песках и песчаниках, известняках и глинистых породах. Обычно нефти сопутствуют углеводородные газы и вода с растворенными в ней солями.

Нефти различных месторождений существенно отличаются по химическому составу. Поэтому для выбора наиболее целесообразного варианта переработки конкретной нефти необходимо знать ее состав и свойства в целом и по отдельным фракциям. Для облегчения исследования нефти ее разделяют на узкие фракции, отличающиеся пределами температуры кипения.

В ходе лабораторного практикума студенты знакомятся с юстированными методами анализа нефти и нефтепродуктов.

На основе результатов разгонки нефти составляется материальный баланс перегонки и строится кривая истинных температур кипения (ИТК), дающая представление о количественном содержании любых фракций и остатков в нефти.

Анализ отобранных фракций характеризует их эксплуатационные характеристики.

Сравнивая полученные результаты анализов нефтепродуктов с требованиями ГОСТ на тот или иной нефтепродукт, делается вывод о его качестве.

На основе анализа нефти и нефтепродуктов необходимо сделать заключение о варианте использования исследуемой нефти, т.е. о возможном пути ее переработки.

Прежде чем приступить к исследованию, необходимо изучить соответствующую литературу и методики выполнения работ. В данных указаниях кратко описаны методики выполнения анализов нефтепродуктов по ГОСТ. Для детального ознакомления следует использовать соответствующие ГОСТы. В табл. 1 приведена схема выполнения исследования.

Физико-химическая характеристика нефти

Цель работы - ознакомиться с методами анализа обезвоженной нефти.

Перед выполнением работы необходимо изучить следующие вопросы:

1. Возможное содержание воды в нефти, источник ее появления, определение остаточной воды в нефти.

2. Понятие об абсолютной и относительной плотности нефти. Зависимость плотности от температуры. Связь плотности с химической природой нефти. Методы определения плотности нефти.

3. Вязкость - как качественная характеристика нефти и нефтепродуктов. Вязкость динамическая, кинематическая, условная. Вискозиметр Энглера для определения условной вязкости, его устройство и методика проведения анализа, водное число вискозиметра.

4. Причины потери подвижности нефти. Метод определения температуры застывания.

Таблица 1

Схема исследования нефти и нефтепродуктов

Этапы исследования	Основные операции или методы анализа
Физико-химическая характеристика нефти	1.Определение содержания механических примесей в нефти
	2.Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах
	3.Метод определения серы сжиганием в лампе
	4.Определение серы в нефтепродуктах
	5.Определение плотности нефтепродуктов
	6.Определение вязкости нефтепродукта
	7.Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки при атмосферном давлении.
	8.Определение давления насыщенных паров (ГОСТ 1756-2000)
	9.Определение содержания хлористых солей

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Определение содержания механических примесей в нефти

Цель: Определить массовую долю механических примесей в нефти.

Приборы и реактивы: бумажный фильтр, бюкс, химические стаканы, водяная баня, обратный холодильник, воронка, коническая колба, бензин Б-70, нефть, бензол, толуол.

Теоретические основы

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефтей большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные соли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

Механические примеси в топливе могут привести к засорению топливопроводов, фильтров, увеличению износа топливной аппаратуры, нарушению питания двигателя. Эти же примеси в маслах и смазках могут вызвать закупорку маслопроводов, поломку смазочной аппаратуры, образование задиров на трущихся поверхностях.

Из механических примесей наиболее опасными являются песок и другие твердые частицы, истирающие металлические поверхности.

Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти растворяться в органических растворителях. Нерастворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, и характеризует содержание в них механических примесей.

Навеску испытуемой обезвоженной нефти растворяют в бензине. Раствор фильтруют через сухой бумажный фильтр, который сушат и взвешивают. По привесу фильтра находят количество механических примесей.

Порядок выполнения работы

Беззольный бумажный фильтр помещают в бюкс и сушат в сушильном шкафу при 105-110 °С сначала 1ч, а потом несколько раз по 30 мин до постоянной массы. Сухой фильтр устанавливают в воронку и смачивают его бензином.

Навеску испытуемой нефти и бензина для ее растворения берут в соответствии с ГОСТом. Кратность бензина Б-70 по отношению к навеске нефти 2-4. Испытуемую нефть отвешивают в стакан и, чтобы уменьшить ее вязкость растворяют в горячем бензине Б-70.

Бензин подогревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Горячий раствор фильтруют через подготовленный бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячим бензином до тех пор, пока фильтрат будет стекать прозрачным и бесцветным.

Фильтр с промытым осадком переносят в бюкс, в котором сушился чистый фильтр, и сушат с открытой крышкой при 105 – 110 °С до постоянной массы. Бюкс охлаждают перед взвешиванием в эксикаторе с закрытой крышкой не менее 30 мин.

Массовую долю механических примесей X (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{G} \times 1000 \quad (1)$$

где G_1 - масса бюкса с фильтром и механическими примесями, г;

G_2 - масса бюкса с фильтром, г;

G - навеска испытуемой нефти.

Особенности работы:

➤ если нефтепродукт содержит воду, его предварительно обезвоживают методом азеотропной перегонки;

- если нефтепродукты плохо растворяются в бензине, то его заменяют бензолом или толуолом;
- для ускорения фильтрования применяют воронку Бюхнера с водоструйным насосом;
- при работе с бензолом, толуолом фильтрование надо проводить в вытяжном шкафу.

Контрольные вопросы:

1. Что относится к механическим примесям нефти и нефтепродуктов?
2. Чем вредит наличие механических примесей в нефтепродуктах?
3. Сущность метода определения механических примесей.
4. Методика определения механических примесей.

Литература

1. ГОСТ 10577-78 Нефтепродукты. Методы определения содержания механических примесей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах

Диапазон содержания воды в нефтях весьма широк и может изменяться от десятых долей до 60 % и более.

Содержащаяся в нефтях вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3-5 до 7-10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5-12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

Важным показателем нефтяных эмульсий является их устойчивость, т. е. способность в течение длительного времени не разрушаться. Агрегативная устойчивость нефтяных эмульсий измеряется продолжительностью их существования и для различных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до нескольких часов и даже месяцев. Устойчивость водо-

нефтяных эмульсий зависит от ряда факторов, в том числе от наличия в них веществ, называемых эмульгаторами. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, снижают межфазное поверхностное натяжение и таким образом повышают ее устойчивость. Известны десятки подобных веществ, содержащихся в нефтях. Большая их часть принадлежит к классу поверхностно-активных веществ. Такими компонентами нефти являются различные нефтяные кислоты, смолистые соединения.

В процессе образования и стабилизации водонефтяных эмульсий наряду с поверхностно-активными веществами важную роль играют тонкодисперсные нерастворимые твердые продукты, находящиеся в нефти в коллоидном состоянии.

К ним относятся асфальтены, микрокристаллы парафина, сульфид железа и другие механические примеси. Эти продукты образуют на поверхности капель механически прочные оболочки, препятствующие их коалесценции.

Стабилизация водонефтяных эмульсий определяется закономерностями адсорбции на поверхности капель различных эмульгирующих веществ. Вначале этот процесс идет быстро, а затем, по мере заполнения свободной поверхности капель, постепенно затухает и скорость его стремится к нулю. В этот период состав и структура бронирующих оболочек стабилизируется. Время, необходимое для такой стабилизации, называется временем старения эмульсии. Время старения эмульсии зависит от многих факторов и для большинства нефтей изменяется от двух-трех до десятков часов. Во время старения повышается и устойчивость эмульсий к расслоению.

Стойкость эмульсий существенно зависит от фракционного состава нефтей. Чем больше содержание в нефти светлых фракций, тем менее устойчивы водонефтяные эмульсии, так как при этом увеличивается разность плотностей воды и нефти. Эмульсии высоковязких нефтей имеют более высокую стойкость, так как более высокая вязкость дисперсной среды

препятствует столкновению частиц воды и их укрупнению, т.е. коалесценции.

Повышение концентрации солей в пластовой воде, которая образует с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как в этом случае возрастает разность плотности воды и нефти.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью. Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые, как сказано выше, играют роль эмульгаторов.

Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах.

Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с

содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т.д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

Другая группа методов основана на использовании химических и физико-химических свойств самой воды. К ним, например, относятся метод титрования реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и др.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина и Старка, титрование реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и центрифугирование, к косвенным — ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический и др.

Определение содержания воды по методу Дина-Старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями.

Приборы, реактивы, материалы

- Колбонагреватель или электроплитка,
- приемник-ловушка,
- обратный холодильник,
- колба круглодонная вместимостью 200 мл,
- мерный цилиндр,
- кипелки,
- петролейный эфир ($T_{\text{кип}}=80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- нефтепродукт.

Подготовка к анализу

По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель (петролейный эфир), выкипающий при 80-100 °С и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50 °С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут 30 мл мерным цилиндром в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 1). Затем в колбу 1 этим же цилиндром отмеряют 50 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения перед началом нагревания в колбу бросают несколько кипелок.

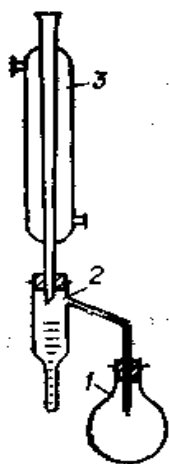


Рис. 1. Прибор Дина и Старка: 1 – круглодонная колба, 2 – насадка Дина – Старка, 3 – холодильник.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке 2 (насадке Дина –Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушку (пробирку) присоединяют к отводной трубке 2. Пробирка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

Проведение анализа

Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника

в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают.

Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Объемную долю воды X , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \times 100}{V_1} \quad (2)$$

где V — объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке мл; V_1 — объем нефти или нефтепродукта, взятый для испытания, мл.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Контрольные вопросы

1. Каковы причины появления воды в нефтях, нефтяных фракциях?
2. Сформулируйте причины нежелательности присутствия воды в нефтях и продуктах нефтепереработки.
3. Каковы способы определения содержания соединений воды?

Литература

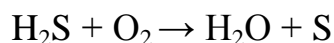
1. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Метод определения серы сжиганием в лампе

Введение

В нефтях сера присутствует главным образом в виде органических сернистых соединений. Кроме того, в нефтяных дистиллятах сера встречается как в виде сероводорода, так и в виде свободной серы. Объясняется это тем, что при перегонке нефти часть органических сернистых соединений при повышенной температуре разлагается с выделением сероводорода. Окисляясь он переходит в элементарную серу, поэтому появление элементной серы в продукте является результатом окисления сероводорода по реакции:



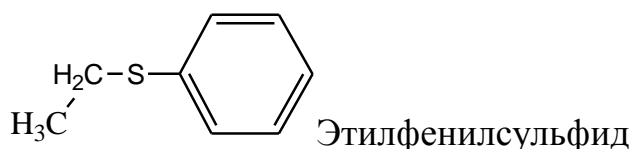
Сероводород очень активно реагирует при комнатной температуре с кислородом, растворенным в нефтепродукте. Однако, скорость реакции невелика.

Сернистые соединения нефти подразделяются на следующие классы:

1) Меркаптаны или тиоспирты, общей формулы R-SH , где R- алифатический, либо фенильный радикалы. Меркаптаны - летучие вещества с чрезвычайно сильным отвратительным запахом. Это их свойство используется для одорирования природного газа (в основном метана), который запаха не имеет. Наличие очень малых количеств в метане этилмеркаптана позволяет обнаружить утечку газа и предотвратить взрыв.

Меркаптаны обладают слабокислотными свойствами, которые используются при их удалении из нефтепродуктов.

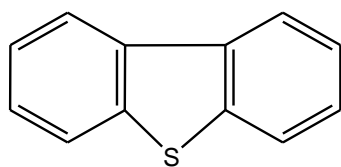
2) Сульфиды, общей формулы R-S-R , где R - алифатический, либо фенильный радикалы. Например:



Это вещества нейтрального характера, хорошо растворимые в нефтепродуктах, заметно разлагаются при перегонке, выделяя сероводород. На воздухе медленно окисляются до сульфоксидов, а затем до сульфонов.

3) Дисульфиды, общей формулы $R - S - S - R$. Это тяжелые жидкости с неприятным запахом, хорошо растворимые в нефтепродуктах, обладающие нейтральными свойствами. При нагревании легко разлагаются. Выделяя сероводород.

4) Тиофен и его производные - нейтральные соединения с пятичленным кольцом, куда входит атом серы, по свойствам близки к ароматическим углеводородам



Дибензтиофен

Эти соединения устойчивы при нагревании, концентрируются в основном в керосино-газойлевых фракциях и остатках. Наиболее трудно удаляются при гидрообессеривании.

Присутствие сернистых соединений в нефтях объясняется окислительно-восстановительными процессами, протекающими между нефтяными углеводородами и сульфатными породами ($CaSO_4$), с которыми соприкасаются углеводороды на больших глубинах при определенных температурах.

При исследовании нефтей и нефтепродуктов определяют прежде всего общее содержание в пересчете на серу. Однако существуют методы, позволяющие определить групповой состав сернистых соединений, содержащихся в светлых нефтепродуктах.

В нефтях содержание общей серы колеблется в пределах от 0,01% масс. до 7% масс.

В России с 1981 г. действует технологическая классификация нефтей по ОСТ 38.01197-80. Согласно ей нефти подразделяют на классы по со-

держанию серы:

- малосернистая нефть содержит не более 0,5% S;
- высокосернистая нефть содержит более 20% S.

В таблице 2, в качестве примера приведены нефти, относящиеся по содержанию серы к разным классам.

Таблица 2

Содержание серы в нефтях

Месторождения	Содержание серы, % масс.	Класс нефти
Самотлорское (Зап.Сиб.)	0,12	I
Эхабинское (о. Сахалин)	0,34	I
Усть-Балыкское	1,53	II
Ромашкинское	1,1-1,5	II
Ишимбаевское	2,0-3,0	III
Чусовское	5,0-7,0	III

Метод определения содержания серы ламповым способом применяется для анализа бензинов, керосинов, дизельных топлив и масел с кинематической вязкостью не более 22 мм²/с при 100 °С.

Сущность метода заключается в сжигании нефтепродукта в лампе в чистом виде или после разбавления растворителем с последующим поглощением образовавшегося сернистого ангидрида раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой.

Целью работы является ознакомление с методом определения серы в светлых нефтепродуктах ламповым способом, проведение испытаний образца и оценка его применимости на практике.

Приборы и материалы

Для определения содержания серы применяют:

- аппарат для определения содержания серы в нефтепродуктах по ГОСТ 1572-67, типа ОС или ОСУ (рисунок 2);
- меры вместимости стеклянные технические по ГОСТ 1770-74 и

ГОСТ 20292-74;

- бюретки вместимостью 10, 25 и 50 мл или микробюретки, пипетки;
- пробирки стеклянные по ГОСТ 10515-75;
- промывалку с резиновой грушей;
- насос стеклянный водоструйный по ГОСТ 10696-75 или другой насос, создающей разряжение;
- баню водяную с электрообогревом;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118-67 0,05 н. раствор;
- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83-63, 0,3%-ный раствор;
- метиловый оранжевый (индикатор) по ГОСТ 10816-64, 0,05%-ный раствор;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72;
- бензин-растворитель для резиновой промышленности БР-1 по ГОСТ 443-76 или петролейный эфир марки 70-100 по ГОСТ 11992-66 или другой растворитель, выкипающий при 70-120 °С с содержанием серы не более 0,005%;
- фитиль из хлопчатобумажных нитей;
- смесь хромовую - раствор двуххромовокислого калия по ГОСТ 422075 в концентрированной серной кислоте по ГОСТ 4204-66;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72.

Описание работы

Подготовка прибора

Определение содержания серы необходимо проводить в проветриваемом помещении, в месте, защищенном от резких колебаний воздуха. В помещении не должны проводиться работы с сернистыми соединениями и концентрированными кислотами.

Перед проведением испытания аппарат (рисунок 2) должен быть чистым.

Лампочку и фитиль промывают петролейным эфиром или бензином и высушивают. В лампочку вставляют фитильную трубочку или же пробку

с фитильной трубочкой, через которую пропущен фитиль. Нижний конец фитиля помещают по окружности дна лампочки, наружный конец его срезают на уровне верхнего края фитильной трубочки и закрывают колпачком.

Нефтепродукты, горящие в лампочке некоптящим пламенем и сгорающие без остатка, сжигают без разбавления. Нефтепродукты, которые в чистом виде не горят или плохо горят, или дают сильную копоть (продукты термического и каталитического крекинга и продукты с повышенным содержанием ароматических и непредельных углеводородов) сжигают с разбавлением. При этом сжигается вся навеска нефтепродукта, вновь доливается растворитель и тоже сжигается.

В лампочку наливается испытуемый продукт в количестве 5-10 мл, закрывают колпачком и взвешивают на аналитических весах с точностью 0,0004 г.

Собирают прибор для определения серы (рис. 2). Всю систему присоединяют к водоструйному насосу.

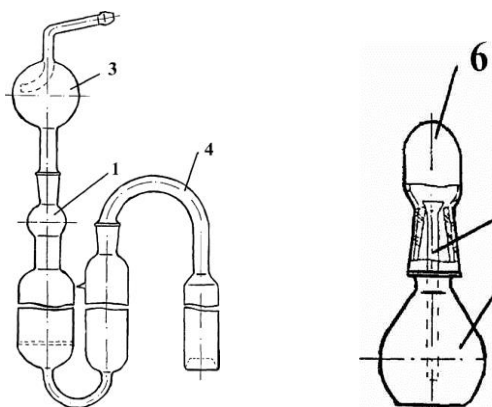


Рис. 2. Прибор для определения серы ламповым методом: 1 - абсорбер; 2 - лампочка; 3 - каплеуловитель; 4 - стекло ламповое; 5 - фитиль; 6 - колпачок

Затем в абсорбер пипеткой или из бюретки наливают 10 мл раствора Na_2CO_3 и 15 мл дистиллированной воды, если содержание серы в продукте ниже 0,5% и 25 мл раствора углекислого натрия при содержании серы

свыше 0,5%.

Проведение испытания

После подготовки системы к работе включают водоструйный насос, регулируя равномерный барботаж воздуха через раствор. Снимают с лампочки, горящей от лучинки (спички не применять), поджигают фитиль и быстро подставляют под ламповое стекло прибора, так, чтобы фитиль был вставлен в ламповое стекло не глубже 8 мм. Регулируют высоту пламени лампочки легким постукиванием, если надо уменьшить пламя, либо вытягиванием фитиля погашенной лампочки для его увеличения. Необходимо следить за тем, чтобы пламя не коптило (результат будет заниженным).

По окончании сжигания части продукта, лампочку гасят, закрывают колпачком и через 5 минут выключают водоструйный насос.

Взвешиванием лампочки после опыта определяют количество сгоревшей пробы.

Далее аппарат разбирают, тщательно детали промывают дистиллированной водой и сливают всё в абсорбер, добавив несколько капель метилового оранжевого. Раствор перемешивают, перемещая его из одного резервуара абсорбера в другой при помощи водоструйного насоса, либо груши.

Если при этом раствор окрашивают в розовый цвет, опыт бракуется и повторяется снова.

Раствор в абсорбере титруют раствором соляной кислоты до розовой окраски при перемешивании.

Оформление результатов работы

Содержание серы (X) в процентах массовых вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_j) \times K \times 0.0008}{m} \quad (3)$$

где V - объем 0,05 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, мл;

V_j - объем 0,05 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрова-

ние раствора после поглощения продуктов сгорания нефтепродукта, мл;
 K - поправочный коэффициент к титру 0,05 н раствора соляной кислоты;
0,0008 - масса серы, эквивалентная 1 мл 0,05 н раствора соляной кислоты,
г;

m - масса испытуемого продукта, г;

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Допускаемые расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 10% от величины меньшего результата для продуктов с содержанием серы до 0,5% и 5% - для продуктов с содержанием серы более 0,5%.

ПРИМЕЧАНИЕ: В воздухе при проведении испытания могут находиться сернистые соединения, которые завышают содержание серы. Для учета этой погрешности проводят сжигание в другой лампочке чистого этилового спирта такое же время, какое было в основном опыте. После сжигания жидкость также титруют и определяют количество серы, которое необходимо вычесть из количества серы, получившегося в опыте. Таким образом, получается истинное значение содержания серы в исследуемом продукте.

Контрольные вопросы

1. Характеристика сернистых соединений нефти.
2. Токсичность продуктов сгорания сернистых топлив.
3. Технологическая классификация нефтей.
4. Суть методов определения серы методом сжигания.
5. С какой целью параллельно проводится сжигание этанола?
6. Какое содержание серы допускается в бензине, керосине и дизельном топливе?

Литература

1. ГОСТ 19121-73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Методы, основанные на рентгеновском излучении

Группа неразрушающих методов, основанных на измерении интенсивности вторичного излучения (флуоресценции) атомов серы под действием излучения рентгеновского источника.

В основе метода рентгеновской флуоресценции лежит фотоэлектрический эффект. Фотоны возбуждающего излучения выбивают электроны с внутренних К- и L- оболочек атома с образованием вакансий (рис. 3). При заполнении вакансии электронами, переходящими с внешних оболочек атом испускает излучение с энергиями, соответствующими этим электронным переходам (характеристическое излучение).

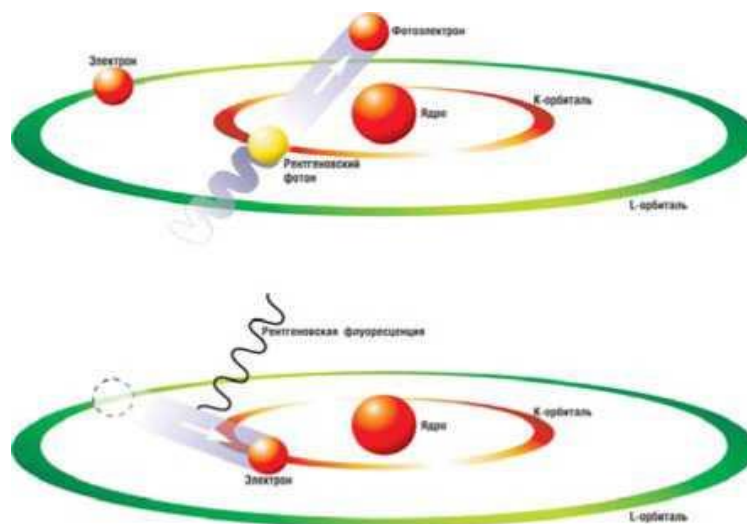


Рисунок 3 - Фотоэлектрический эффект

Этот процесс называется рентгеновской флуоресценцией, а метод анализа, основанный на измерении интенсивности характеристического излучения флуоресценции при заданных длинах волн или энергиях, называется рентгенофлуоресцентной спектрометрией (X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF). Характеристические линии элементов, интенсивность которых используется для количественного анализа, называют аналитиче-

скими линиями.

Определение серы выполняется по наиболее интенсивной $K\alpha$ линии, соответствующей т.н. $K\alpha$ переходу - заполнению внутренней K орбитали атома электроном со следующей L орбитали.

Для определения серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии жидкий нефтепродукт помещают в цилиндрический контейнер с дном из тонкой пленки, проницаемой для рентгеновского излучения. Производители применяют как одноразовые контейнеры (Oxford, Horiba), так и многоразовые (Tanaka). В последних образец запечатывается пленкой как сверху, так и снизу, что предотвращает его испарение и контакт с контейнером.

Образец облучают излучением рентгеновской трубки сквозь пленку. В ранних методах допускалось использование в качестве источника радиоактивного изотопа железа ^{55}Fe . В современных приборах используются рентгеновские трубки различных конструкций. К важнейшим характеристикам рентгеновской трубки относятся материал анода и ускоряющее напряжение. Регистрируют флуоресцентное излучение атомов серы, соответствующее энергии $K\alpha$ перехода (2,3 кэВ, длина волны 0,5373 нм).

В зависимости от того, какой способ используется для выделения аналитической линии серы, методы рентгенофлуоресцентной спектроскопии подразделяются на 2 группы:

1. Методы, основанные на разложении характеристического излучения в спектр по энергиям и измерении интенсивности сигналов при заданных значениях энергии этого излучения. Их называют «методы рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по энергиям», либо «энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы», ЭДРФ (Energy Dispersive X-ray Fluorescence, EDXRF). В переводах с английского встречается также вариант «энергорассеивающая рентгенофлуоресцентная спектроскопия».

2. Методы, основанные на измерении интенсивности характеристического излучения при заданных длинах волн этого излучения. Их называют «методы рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны», либо «волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные методы», ВДРФ (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence, WDXRF). В некоторых нормативных документах в результате неправильного перевода метод назван «длинноволновым».

Схема методов ЭДРФ показана на рисунке 4.

Излучение рентгеновской трубки, как правило, направляется на анализируемый образец снизу под углом. Флуоресцентное излучение определяемого элемента (серы) и рассеянное излучение попадают на детектор, установленный снизу ячейки под углом к возбуждающему излучению. Между образцом и детектором может устанавливаться фильтр, отсекающий низкоэнергетическую составляющую спектра излучения трубки.

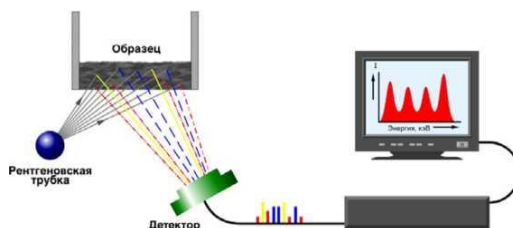


Рисунок 4 - Схема энергодисперсионного РФ спектрометра

Детектор регистрирует рентгеновские кванты. Все импульсы, зарегистрированные детектором, поступают на амплитудный анализатор (дискриминатор), где происходит подсчет числа импульсов с определенной амплитудой. Амплитуда импульсов пропорциональна энергии излучения, а число импульсов с определенной амплитудой есть интенсивность излучения. По этим данным излучение пробы можно представить в виде спектра (зависимость интенсивности излучения от его энергии).

Пик такого спектра, соответствующий K_{α} линии серы, имеет максимум при 2,3 кэВ.

Для регистрации сигнала используют детектор, обладающий чув-

ствительностью в области K_α линии серы, например, газонаполненный пропорциональный счетчик или твердотельный полупроводниковый детектор.

Калибровку строят с использованием растворов серосодержащего соединения (дибутилсульфида, дибутилдисульфида, тιοфена, дибензотиофена) в углеводородном разбавителе, например, в белом парафиновом масле.

Схема методов ВДРФ показана на рисунке 5.

Образец облучается рентгеновским источником так же, как и в предыдущем случае. Из всего потока вторичного излучения выделяется излучение с длиной волны, соответствующей определяемому элементу (для серы это K_α линия с длиной волны 0.5373 нм). Для этого используются различные технические решения. Стандартная схема: излучение пробы с помощью коллиматора направляется параллельным пучком на плоский дифракционный кристалл-монокроматор, установленный под заданным углом к детектору. Другое решение - использование изогнутого кристалла, выполняющего функцию как фокусирующего устройства, так и монохроматора.

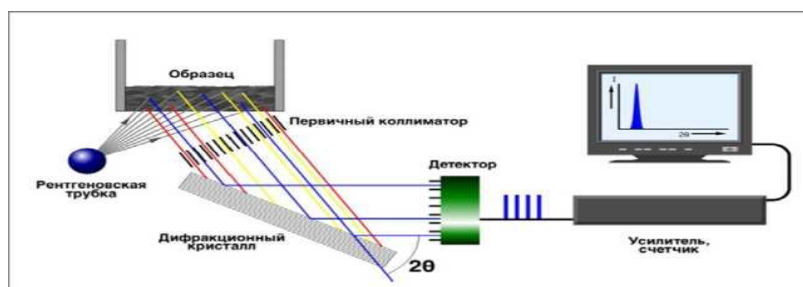


Рис. 5. Схема волнодисперсионного РФ-спектрометра

Согласно уравнению Вульфа-Брэгга:

$$X = 2d \times \sin \frac{\theta}{k} \quad (4)$$

где: X -длина волны излучения;

$2d$ - расстояние между узлами решетки кристалла;

θ - угол падения излучения;

k - целое число (порядок отражения).

С помощью этого уравнения определяется угол θ , под которым нужно установить кристалл, чтобы выделить излучение с нужной длиной волны.

Выпускаются сканирующие ВДРФ анализаторы, позволяющие снять полный спектр образца (спектрометры последовательного действия) и анализаторы с жестко установленными кристаллами (квантометры). Первые позволяют определять широкий круг элементов, вторые - ограниченный набор, зависящий от установленных кристаллов и детекторов. Специализированные приборы для определения серы являются квантометрами и имеют два (ASTM D2622, EN ISO 20884) или три (EN ISO 14596) фиксированных монохроматора.

Методы энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

«Классическими», наиболее детально проработанными, являются методы ASTM D4294 (последняя версия, утвержденная в 2003 году, D4294-03) и EN ISO 20847. Именно на них наиболее часто ссылаются как производители приборов, так и разработчики методов. В них наиболее подробно описаны объекты, пригодные для анализа, требования к оборудованию, приведены результаты межлабораторных испытаний. В этих методах декларируется наиболее низкая граница определяемых содержаний серы из всех методов ЭДРФ.

Метод ASTM D 6445 - специализированная версия метода ASTM D 4294 в применении только к автомобильным бензинам, включая бензин-оксигенатные смеси.

Метод EN ISO 8754-IP 336 можно считать «предшественником» EN ISO 20847. На основе результатов межлабораторных испытаний было ре-

комендовано отменить этот метод и заменить его на EN ISO 20847.

Новые, недавно разработанные и принятые методы, - ASTM D7212, ASTM D7220, IP 531, IP 532 основаны на том же принципе, что и «классические», но используют новые прогрессивные технологии, что позволяет определять более низкие содержания серы.

ASTM D 4294. «Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии»

Один из наиболее детально разработанных методов. Предназначен для анализа углеводородов, таких как дизельное топливо, нефть, керосин, кубовые остатки, базовое масло, гидравлическое масло, реактивное топливо, сырая нефть и другие продукты, например, метанолсодержащие топлива М-85 и М- 100. Диапазон определяемых содержаний: от 150 мг/кг до 5 масс. %.

В методе подробно описана сущность спектральных и матричных мешающих влияний и меры их преодоления. Спектральные влияния могут оказывать вода, алкилаты свинца, кремний, фосфор, кальций, калий и галлиды, присутствующие в десятикратных концентрациях по отношению к сере или в концентрациях сотен мг/кг. Матричные влияния оказывают, например, оксигенаты. Уделено внимание использованию компенсации спектральных и матричных влияний с помощью математической обработки, используемой в современных приборах. При этом «рекомендуется время от времени проверять эти влияния и не принимать на веру программные коррекции, предлагаемые производителями».

Для компенсации влияний обоих типов рекомендуется готовить калибровочные смеси на растворителе, близком по матричному составу к анализируемым пробам. Для анализа бензина, например, на смеси изооктана и толуола в соотношении, моделирующем реальное содержание ароматических углеводородов в образцах.

Калибровочные смеси готовят из ди-н-бутилсульфида с точно определенным содержанием серы, либо используют калибровочные образцы, служащие вторичными национальными стандартами, например, образцы Национального Института Стандартов и Технологий США (NIST).

Для проверки калибровки рекомендуется использовать дополнительные стандартные растворы, не включенные в калибровку.

Рекомендуется проводить контроль качества результатов испытаний с использованием образцов контроля качества с известным содержанием серы, которые анализируют как пробы. Результаты определения анализируют с помощью статистических карт.

ГОСТ Р 51947-2002. «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»

Введен как аутентичный перевод ASTM D 4294 и полностью совпадает с ним по диапазону и точностным характеристикам. При этом оригинальный текст ASTM D 4294 сокращен, исключены разделы, посвященные компенсации спектральных и матричных влияний, приготовлению калибровочных образцов на разбавителях, близких по углеводородному составу к анализируемым пробам. В качестве разбавителя для калибровочных растворов оставлено только белое масло. Исключены подробности заполнения ячейки, изменен раздел по контролю качества измерений.

ГОСТ Р 50442-92. «Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы»;

ISO 8754:2003 - IP 336. «Нефтепродукты - Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»;

EN ISO 20847-2004 - IP 496/05. «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия»;

ASTM D 6445-99(2004). «Стандартный метод определения серы в бензине посредством энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии»;

ASTM D 7212-06. «Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием низкофонового пропорционального счетчика»;

ASTM D 7220-06. «Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения»;

IP 532-06. «Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения».

Особенности определения содержания серы методом ЭДРФ:

При определении низких концентраций серы калибруйте прибор с помощью калибровочных образцов, близких по матричному составу к анализируемым. Для приборов, не имеющих фоновой коррекции (поправки на С/Н отношение) это обязательное условие получения достоверных результатов.

Наливайте пробу в измерительную ячейку, в количестве, рекомендованном производителем. Обычно точного объема не требуется, высота слоя жидкости должна быть не менее 5 мм. При использовании приборов с мощными источниками излучения толщина слоя может играть роль за счет т.н. «клинового эффекта» (wedge effect) , вызываемого различной глубиной проникновения излучения в матрицы с различной плотностью.

Следите, чтобы в анализируемой пробе не было пузырьков воздуха.

Используйте калибровочные образцы однократно, после измерения не сливайте их обратно в емкости, где они хранились.

При самостоятельном приготовлении калибровочных образцов ис-

пользуйте серосодержащий компонент и разбавитель с аттестованными значениями содержания серы.

Храните калибровочные образцы в плотно закрытых сосудах из темного стекла в темном и холодном месте, например, в холодильнике при температуре +5°C.

Во время анализа температура проб должна быть равна температуре окружающей среды.

При работе с легко испаряющимися образцами не допускайте создания избыточного давления внутри измерительной ячейки, могущего вызвать «вздутие» защитной пленки.

Не касайтесь пальцами защитной пленки ячейки, рабочего окна детектора и твердых образцов сравнения.

Окно детектора имеет толщину несколько микрон. Соблюдайте особую осторожность, чтобы не повредить и не загрязнить его. Дотрагиваться до окна детектора любыми предметами категорически не рекомендуется. Прорыв окна детектора - наиболее частая причина выхода из строя энергодисперсионных спектрометров.

После выполнения анализа сразу же извлекайте ячейки с образцами из измерительного отсека или карусели. При длительном нахождении в ячейке образец может разрушить защитную пленку и протечь внутрь прибора. Поликарбонатная и полиэфирная пленка может растворяться в образцах с большим содержанием ароматических углеводородов.

Избегайте проливания проб внутрь прибора. Если это произошло, немедленно свяжитесь с авторизованной сервисной службой производителя и следуйте ее инструкциям. Протечки пробы практически всегда обусловлены разрывом защитной пленки при сборке ячейки. Для контроля качества сборки можно выдержать ячейку 1-2 минуты на чистой фильтровальной бумаге, чтобы обнаружить возможное протекание пробы.

Следите, чтобы поверхность защитной пленки была ровной, без замятий и «морщин».

Пользуйтесь только фирменной защитной пленкой, рекомендованной производителем. Материал пленки, равномерность ее толщины, содержание примесей, вносят дополнительную погрешность в результаты определений. При переходе на новую партию пленки перекалибруйте анализатор, либо введите корректирующий коэффициент, если программное обеспечение прибора это предусматривает.

При определении следовых содержаний серы может оказывать влияние направление волокон защитной пленки, из которой делают дно ячейки. Пленки некоторых типов (в частности, миларовая) имеют незаметную на глаз волокнистую структуру и различную проницаемость к излучению вдоль и поперек волокон. Следите, чтобы при установке ячейки в прибор пленка всегда была натянута волокнами в одну и ту же сторону. Для этого на ячейки можно нанести метки.

Регулярно проверяйте калибровку по контрольным образцам и корректируйте ее при необходимости.

С течением времени интенсивность излучения рентгеновской трубки и эффективность детектора снижаются. Прибор, эксплуатировавшийся несколько лет, теряет чувствительность. Через какое-то время потребуются замена этих деталей. При выборе прибора стоит учитывать возможность замены трубки и счетчика «на месте», без отправки прибора на завод-изготовитель. При определении низких концентраций серы старайтесь использовать возможно более «свежие» приборы.

Литература

1. ASTM D 4294 Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии.
2. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии.

3. ГОСТ Р 50442-92 Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы.

4. ISO 8754:2003 - IP 336 Нефтепродукты - Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

5. EN ISO 20847-2004 - IP 496/05 Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

6. ASTM D 6445-99(2004) Стандартный метод определения серы в бензине посредством энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

7. ASTM D 7212-06 Стандартный метод определения низких содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием низкофонового пропорционального счетчика.

8. ASTM D 7220-06 Стандартный метод определения низких содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения.

9. IP 532-06 Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием поляризованного излучения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Определение плотности нефтепродуктов

Цель работы: экспериментальное определение плотности нефтепродуктов

I. Подготовка к анализу. Удаление механических примесей

Перед началом проведения аналитических работ следует очистить нефть и нефтепродукты от механических примесей обычными методами фильтрации.

II. Плотность

Плотностью называется масса единицы объема вещества (нефти, нефтепродукта). Единицей плотности в системе СИ является кг/м^3 .

В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. отношение массы нефти или нефтепродукта при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ к массе такого же объема дистиллированной воды при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Относительную плотность обозначают ρ . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в кг/м^3 . Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры.

Значение плотности для характеристики нефтей и нефтепродуктов

Плотность принадлежит к числу наиболее распространенных показателей, применяемых при исследовании нефтей и нефтепродуктов. Особое значение этот показатель имеет при расчете массы нефтепродуктов, занимающих данный объем, и, наоборот, объема нефтепродуктов, имеющих определенную массу. Это очень важно как для конструктивно-расчетных исследований, так и для практической работы на местах производства, транспортировки и потребления нефтепродуктов.

Если принять во внимание, что основная масса нефтепродуктов падает на долю углеводородов, а последние в подавляющей части состоят из трех основных классов — парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, заметно различающихся по величине плотности для соединений с одинаковым числом атомов в молекуле, то можно сделать вывод, что величина плотности будет до известной степени характеризовать не только состав и происхождение продукта, но также и его качество.

В самом деле, при прочих равных показателях качества нефтепродуктов можно считать, что более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая — на большее содержание углеводородов и с этим положением приходится считаться не только в процессе производства, но и в процессе потребления нефтепродуктов.

Экспериментально плотность нефти (нефтепродукта) определяют одним из трех стандартных методов: ареометром (нефтенсиметром), гидростатическими весами Вестфalia — Мора и пикнометром. Из них наиболее быстрым является ареометрический метод, а наиболее точным — пикнометрический. Преимуществом пикнометрического метода является использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы.

1. Определение плотности пикнометром

Приборы, реактивы, материалы:

- Пикнометр;
- хромовая смесь;
- вода дистиллированная;
- этиловый спирт;
- пипетка;
- бумага фильтровальная.

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20 °С. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной

емкости (рис. 6). Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20⁰С.

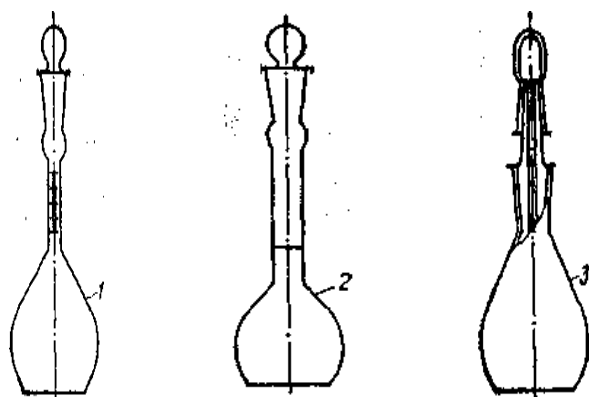


Рис. 6. Пикнометры: 1 – пикнометр Бирона, 2 – пикнометр с меткой, 3 – пикнометр с капилляром.

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежекипяченной и охлажденной до комнатной температуры водой (пикнометры с меткой заполняют по верхнему краю мениска). Пикнометр с установленным уровнем воды при 20±0,1 °С тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \quad (5)$$

где m_1 , m_2 — масса пикнометра с водой и пустого, соответственно, г.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 °С не более 75 мм²/с определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) при 18-20 °С (уровень нефтепродуктов в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска), стараясь не замазать стенки пикнометра. Пикнометр с уста-

новленным уровнем тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ' анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\rho' = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \quad (6)$$

где m_3 - масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г; m_1 - масса пустого пикнометра, г; m_2 - водное число пикнометра, г.

«Видимую» плотность пересчитывают в плотность ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012) \times \rho' + 0,0012 = 0,99703 \times \rho' + 0,0012 \quad (7)$$

Вычисленные по этой формуле поправки к «видимой» плотности приведены в таблице 3. Для получения плотности ρ_4^{20} анализируемой нефти (нефтепродукта) поправку вычитают из значения «видимой» плотности. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Следует иметь в виду, что результаты определения плотности искажаются при наличии в исходной пробе нефти (нефтепродукта) воды и механических примесей.

Таблица 3

Поправки к «видимой» плотности

«Видимая» плотность ρ'	Поправка	«Видимая» плотность ρ'	Поправка
0,6900-0,6999	0,0009	0,8500-0,8599	0,0013
0,7000-0,7099	0,0009	0,8600-0,8699	0,0014
0,7100-0,7199	0,0009	0,8700-0,8799	0,0014
0,7200-0,7299	0,0010	0,8800-0,8899	0,0014
0,7300-0,7399	0,0010	0,8900-0,8999	0,0015
0,7400-0,7499	0,0010	0,9000-0,9099	0,0015
0,7500-0,7599	0,0010	0,9100-0,9199	0,0015
0,7600-0,7699	0,0011	0,9200-0,9299	0,0015
0,7700-0,7799	0,0011	0,9300-0,9399	0,0016

0,78000-0,7899	0,0011	0,9400-0,9499	0,0016
0,7900-0,7999	0,0012	0,9500-0,9599	0,0016
0,8000-0,8099	0,0012	0,9600-0,9699	0,0017
0,8100-0,8199	0,0012	0,9700-0,9799	0,0017
0,8200-0,8299	0,0013	0,9800-0,9899	0,0017
0,8300-0,8399	0,0013	0,9900-1,0000	0,0018
0,8400-0,8499	0,0013		

где 0,99823 - значение плотности воды при 20 °С;

0,0012 - значение плотности воздуха при 20 °С и давлении 0,1 МПа (760 мм.рт.ст.).

2. Определение плотности нефтепродуктов ареометром

Сущность определения плотности ареометром заключается в фиксации уровня нефтепродукта на его шкале при различной глубине погружения ареометра в жидкость. Чем глубже погружается ареометр в нефтепродукт, тем меньше его плотность.

Ареометр (нефтеденсиметр) представляет собой стеклянную пустую трубку (рис. 7) переменного сечения, запаянную с обоих концов. Внизу ареометра имеется груз, сверху – шкала плотности. Масса ареометра точно отрегулирована.

Ареометры выпускают трех типов. У ареометров первого типа цена деления шкалы равна 0,0005 г/см³, у ареометров второго и третьего типов – 0,001 г/см³ (рис. 8). У ареометров первого и второго типов имеются термометры. У ареометров третьего типа термометров нет.

Для испытуемого нефтепродукта подбирают ареометр с соответствующим делением шкалы плотности, например: для бензинов – 650-770, для керосинов – 755-845, для дизельных топлив – 780-860.

Затем подбирают цилиндр по высоте таким образом, чтобы при определении обеспечить погружение ареометра на всю его высоту.

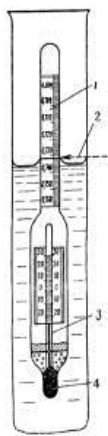


Рис. 7. Отсчет
плотности по шкале
нефтеденсиметра:
1 – шкала плотности;
2 – линия отсчета;
3 – термометр;
4 – груз

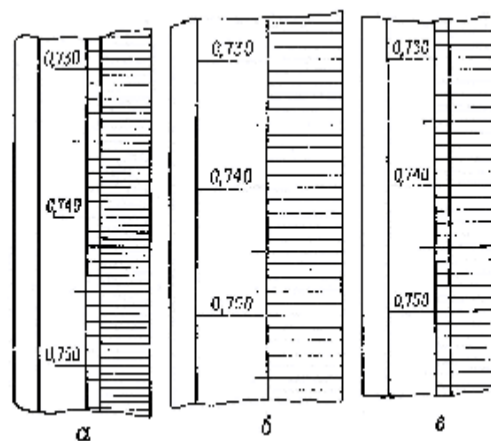


Рис. 8. Шкалы нефтеденсиметров:
а – первого типа;
б – второго типа;
в – третьего типа

3. **Определение плотности нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50°C не более $200 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек.}$ (200 сст)**

В чистый стеклянный или металлический цилиндр осторожно наливают испытуемый нефтепродукт и некоторое время выдерживают с таким расчетом, чтобы он принял температуру окружающей среды. Нефтепродукт в цилиндр наливают в таком количестве, чтобы погруженный в него ареометр плавал, а продукт не переливался через край цилиндра.

Ареометр медленно опускают в нефтепродукт, держа его за верхний конец и следя, чтобы он не касался стенок цилиндра. Не рекомендуется резко опускать ареометр, так как он может удариться о дно цилиндра и разбиться.

Средние температурные поправки плотности

Плотность	Поправка на 1 °С	Плотность	Поправка на 1 °С
0,6900-0,6999	0,000910	0,8500-0,8599	0,000699
0,7000-0,7099	0,000897	0,8600-0,8699	0,000686
0,7100-0,7199	0,000884	0,8700-0,8799	0,000673
0,7200-0,7299	0,000870	0,8800-0,8899	0,000660
0,7300-0,7399	0,000857	0,8900-0,8999	0,000647
0,7400-0,7499	0,000844	0,9000-0,9099	0,000633
0,7500-0,7599	0,000831	0,9100-0,9199	0,000620
0,7600-0,7699	0,000818	0,9200-0,9299	0,000607
0,7700-0,7799	0,000805	0,9300-0,9399	0,000594
0,7800-0,7899	0,000792	0,9400-0,9499	0,000581
0,7900-0,7999	0,000778	0,9500-0,9599	0,000567
0,8000-0,8099	0,000765	0,9600-0,9699	0,000554
0,8100-0,8199	0,000752	0,9700-0,9799	0,000541
0,8200-0,8299	0,000738	0,9800-0,9899	0,000528
0,8300-0,8399	0,000725	0,9900-1,000	0,000515
0,8400-0,8499	0,000712		

Нельзя допускать излишнего смачивания шкалы плотности ареометра, так как показания в этом случае будут неточными. После того, как прекратятся колебания ареометра в цилиндре и его температура станет равной температуре испытуемого нефтепродукта, делают отсчет по верхнему краю мениска нефтепродукта. При отсчете глаз наблюдателя должен находиться на уровне мениска нефтепродукта на расстоянии 230-300 мм от передней части прибора. Температуру нефтепродукта замеряют или термометром ареометра, или дополнительным термометром. Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефтепродукта при температуре определения.

Для подсчета плотности при температуре 20 °С пользуются формулой:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + K \times (t - 20) \quad (8)$$

где ρ_4^{20} – плотность при температуре 20°С, кг/м³;

ρ_4^t – плотность нефтепродукта при температуре определения, кг/м³;

K – средняя температурная поправка плотности (табл. 4);

t – температура определения.

Плотность испытуемого нефтепродукта вычисляют по формуле:

$$\rho = 2\rho_{см} - \rho_k \quad (9)$$

Где $\rho_{см}$ – плотность смеси нефтепродукта с керосином, кг/м³;

ρ_k – плотность керосина, кг/м³.

Расхождения между параллельными определениями плотности не должны превышать для нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50 °С не более $4 \cdot 10^{-6}$ м²/сек.– 1 кг/м³, для нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50 °С более $200 \cdot 10^{-6}$ м²/сек., плотность которых определяется с керосином, – 4 кг/м³. Возможные ошибки при определении плотности ареометром приведены в таблице 5.

Таблица 5

Возможные ошибки при определении плотности нефтепродуктов

Ошибка	Причина
Расхождение между параллельными определениями больше допустимого	Испытуемый продукт в цилиндре не принял температуру окружающей среды. Неодинаковое смачивание шкалы плотности нефтенсиметра при определениях. Прилипание нефтенсиметра к стенке цилиндра при одном из определений. Неполное смешивание вязкого продукта с

	керосином. Несоблюдено требование о порядке отсчета показаний
Итоговый результат завышен	Нефтеденсиметр прилипал к стенке цилиндра. Глаз лаборанта при отсчете находился выше мениска. Нефтеденсиметр касался дна цилиндра
Итоговый результат занижен	Смачивание шкалы плотности нефтеденсиметра выше нормы. Глаз лаборанта при отсчете находился ниже мениска

В практике нефтепереработки принято иметь дело с величинами относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4°C, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4°C в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В ряде стран, в том числе в России, принято определять плотность ρ и удельный вес d при 20°C.

Так как зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер, то, зная плотность при температуре ρ_4^t , можно найти ρ_4^{20} по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma \times (t - 20) \quad (10)$$

где γ — температурная поправка к плотности на 1°C находится по таблицам или может быть рассчитана по формуле

$$\gamma = (18,310 - 13,233 \rho_4^{20}) \times 10^{-4}$$

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

нормальные алканы < нормальные алкены < изоалканы < изоалкены < алкилциклопентаны < алкилциклогексаны <
<алкилбензолы < алкилнафталины

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в весовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества.

Относительный удельный вес нефтяных и природных газов определяется как отношение веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых условиях.

$$\rho = \frac{m_{\text{г}}}{m_{\text{возд}}} \quad (11)$$

Если считать газ идеальным, то при 273 К, давлении 101,3 кПа и объёме 22,4 л масса $m_{\text{г}}$ газа равна его молекулярной массе M . В таких же условиях масса 22,4 л воздуха составляет 28,9 г, поэтому относительная плотность газа относительно воздуха равна

$$\rho = \frac{M}{28,9}$$

(12)

Если давление и температура отличаются от нормальных, то плотность газа можно рассчитать по формуле

$$\rho_z = \rho_t \times \frac{273}{t + 273} \times P \quad (13)$$

$$\text{или } \rho_z = \frac{273}{22,4} \times \frac{MP}{T} \quad (14)$$

Плотность смеси нефтепродуктов можно рассчитать по выражениям (а-в), если известны массовая доля (уравнение (а)), объёмная доля (уравнение (б)) или масса компонентов (уравнение (в)).

$$\frac{100}{\rho_{см}} = \sum_1^n \frac{x_i}{\rho_4^{20}} \quad (\text{а}); \quad (15)$$

$$100\rho_{см} = \sum_1^n (V\rho_4^{20})_i \quad (\text{б}); \quad (16)$$

$$\frac{G_{смеси}}{\rho_{смеси}} = \sum_1^n \frac{G_i}{\rho_{4\ i}^{20}} \quad (\text{в}). \quad (17)$$

Контрольные вопросы

1. Что такое относительная плотность? В каких единицах она измеряется?
2. Как связаны плотность и удельный вес?
3. Как меняется плотность нефтей в зависимости от: а) возраста нефти; б) количества растворённых в ней газов; в) фракционного состава?
4. Как плотность зависит от: а) температуры; б) от присутствия углеводородов разветвлённого строения; в) от присутствия ароматических углеводородов?

5. Можно ли для расчета плотности смеси воспользоваться правилом аддитивности?
6. Что из себя представляет ареометр?
7. Какие типы шкал ареометров Вы знаете?
8. Как подбирается цилиндр для работы с ареометром?
9. Почему нельзя допускать излишнего смачивания шкалы плотности ареометра?
10. Как устроен пикнометр?
11. Что такое “водное число” пикнометра?

Пример решения задачи

1. Рассчитать плотность газа, имеющего среднюю молекулярную массу 64, при 60°C и давлении 3 атм.

Решение.

Дано:	Ход решения.
$M = 64$	Относительную плотность газа находим по
$T = 60 + 273 = 333 \text{ K}$	уравнению (б) с учетом примечания:
$P = 3 \times 1,013 \times 10^5 = 3,039 \times 10^5 \text{ Па}$	$\rho_{см} = \frac{273}{22,4} \times \frac{42 \times 3,039 \times 10^5 \times 10^{-5}}{333} \cong 4,67 \text{ кг/м}^3$

Литература

1. ГОСТ 3900-85 Методы определения плотности
2. Методические указания для выполнения работ по физико-химическому анализу нефти и нефтепродуктов, раздел 1, Казань, 1978.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение вязкости нефтепродукта

Цель: изучение метода определения кинематической вязкости нефти

Вязкость, как и плотность, – важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость η – это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динамической вязкости паскаль-секунда – Па•с, на практике используют обычно мПа•с.

Необходимость определения кинематической и условной вязкости связана с тем, что для определения динамической вязкости требуется источник постоянного давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоемкость анализа. Кинематическая вязкость ν – это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (18)$$

Единица кинематической вязкости м²/с, на практике используют обычно мм²/с.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, равным произведению высоты столба жидкости, плотности жидкости и ускорения силы тяжести. Эта замена привела к значительному упрощению и распространению метода определения кинематической вязкости в стеклянных капиллярных вискозиметрах.

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (как правило, для этих целей используют трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условная вязкость – отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения

дистиллированной воды при 20 °С. Единица измерения – условные градусы (°ВУ). Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33–82. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазотов).

Определение кинематической вязкости обязательно для таких товарных нефтепродуктов, как дизельные топлива и смазочные масла (ньютоновские жидкости).

Согласно унифицированной программе исследования для нефтей определяют кинематическую (или динамическую) вязкость при температурах от 0 до 50 °С (через 10 °С). Для маловязких нефтей определение начинают с 20 °С. Для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 – 40 °С. Для дизельных – при 20 °С, для масляных – при 40, 50 и 100 °С. Для остатков, выкипающих выше 350 °С, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100 °С.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее полой кривой вязкости обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости – ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

Важным эксплуатационным показателем топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65 мм²/с, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью 1,0 мм²/с – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топ-

лива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 20⁰С в пределах 1.5–6.0 мм²/с.

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномалию вязкости, так называемую структурную вязкость. При этом их течение перестает быть пропорциональным приложенному напряжению, т. е. они становятся неньютоновскими жидкостями. Причиной структурной вязкости является содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов.

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел имеются соответствующие зависимости для расчета температурного коэффициента вязкости (ТКВ) и индекса вязкости (ИВ).

Определение кинематической вязкости

Приборы, реактивы, материалы

Вискозиметр стеклянный Оствальда, термостат, резиновая трубка, резиновая груша, секундомер.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы, тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с (рис. 9).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого в вискозиметр через воронку заливают точное количество нефтепродукта (отмеченное на вискозиметре). Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на конец колена 2 резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 3 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 2, примерно до 1/3 высоты расширения 3. Соединяют колено 2 с атмосферой и

определяют время перемещения мениска нефти - (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0.2 с).

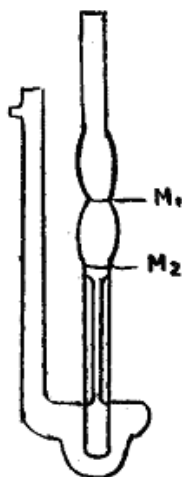


Рис. 9. Вискозиметр Оствальда: 1- первое колено, 2- второе колено, 3- расширение

Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0.2 %, кинематическую вязкость ν , $\text{мм}^2/\text{с}$, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C \times \tau \quad (19)$$

где C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость η , $\text{мПа}\cdot\text{с}$, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\eta = \nu \times \rho \quad (20)$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, $\text{г}/\text{см}^3$.

Допускаемые расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений (табл. 6)

Таблица 6

Допускаемые расхождения кинематической вязкости

Температура измерения, °С	от минус 60 до минус 30	от минус 30 до 15	от 15 до 150
Допускаемое расхождение, %	±2,5	±1.5	±1.2

Контрольные вопросы:

1. Что характеризует динамическая вязкость жидкости?
2. Что характеризует кинематическая вязкость жидкости? Как связаны кинематическая, динамическая и условная вязкости?
3. Как влияет вязкость на качество нефти?
4. В чём состоит физическая причина вязкого трения в жидкостях и газах?
5. В чём состоит идея метода определения кинематической вязкости жидкости, используемого в вискозиметре Оствальда?
6. Что является ключевыми элементами этого вискозиметра?
7. Каково назначения расширения в вискозиметре?

Литература

1. ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
2. Методические указания для выполнения работ по физико-химическому анализу нефти и нефтепродуктов, раздел 2, Казань, 1978.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки при атмосферном давлении

Первичными методами переработки нефти и нефтепродуктов являются перегонка (при атмосферном и пониженном давлениях) и ректификация.

С помощью данных методов определяют фракционный состав нефти и нефтепродукта.

Перегонка (дистилляция) — это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или «стекание по каплям». История перегонки насчитывает около 3500 лет. В древности с помощью перегонки получали розовое и другие эфирные масла, дистиллированную (пресную) воду из морской, использовали перегонку для приготовления микстур и напитков.

Современная нефтепереработка берет свое начало с перегонного куба, целевым назначением которого было получение осветительного керосина. Кубовая батарея и трубчатая установка для перегонки нефти были изобретены в России во второй половине XIX века. В этих разработках выдающаяся роль принадлежит инженеру В. С. Шухову.

Перегонку можно проводить периодически и непрерывно. При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. При этом обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется однократной перегонкой или однократным испарением. В этом процессе образующаяся паровая фаза остается в равновесии в смеси с жидкой до установления конечной (заданной) температуры. Фазы разделяются после установления этой температуры.

Прямой перегонкой можно разделить до определенной степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более, чем на 50⁰С.

Ректификация — физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом в процессе разделения паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая — высококипящим. Ректификация, как и перегонка, может осуществляться периодически и непрерывно. Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на $0,5^{\circ}\text{C}$.

I. Прямая перегонка нефти

Обычно процесс простой перегонки проводят периодически; а в принципе этот процесс можно организовать и непрерывно.

При периодической перегонке жидкость постепенно испаряется, и образующиеся при этом пары непрерывно удаляются из системы и конденсируются с получением дистиллята (иногда этот процесс называют простой дистилляцией). При этом содержание низкокипящей фракции (НК) в исходной жидкости уменьшается, что приводит к снижению содержания НК в дистилляте - в начале процесса содержание НК максимально, а в конце процесса - минимально.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки). Для получения нужных фракций (или разного состава дистиллята) применяют фракционную, или дробную, перегонку.

Необходимо отметить, что температура кипения соединения с указанием давления, при котором проведено измерение этой температуры, является одной из важнейших величин, характеризующих химические вещества. Наличие данных по температуре кипения жидкости при определенном давлении обычно позволяет идентифицировать исследуемое вещество.

При проведении перегонки в вакууме часто требуется провести перерасчет температур кипения нефтепродукта при глубоком вакууме в температуры кипения при атмосферном давлении. Часто возникает необходимость обратного пересчета — по известной температуре кипения при атмосферном давлении определить какая температура кипения будет при том,

или ином вакууме. Для этих целей используют различные номограммы таких переводов температур кипения.

Наибольшее распространение среди специалистов, занятых процессами перегонки и ректификации, сейчас находит так называемая номограмма UOP. Номограмма UOP приведена в этом пособии на рис. 10.

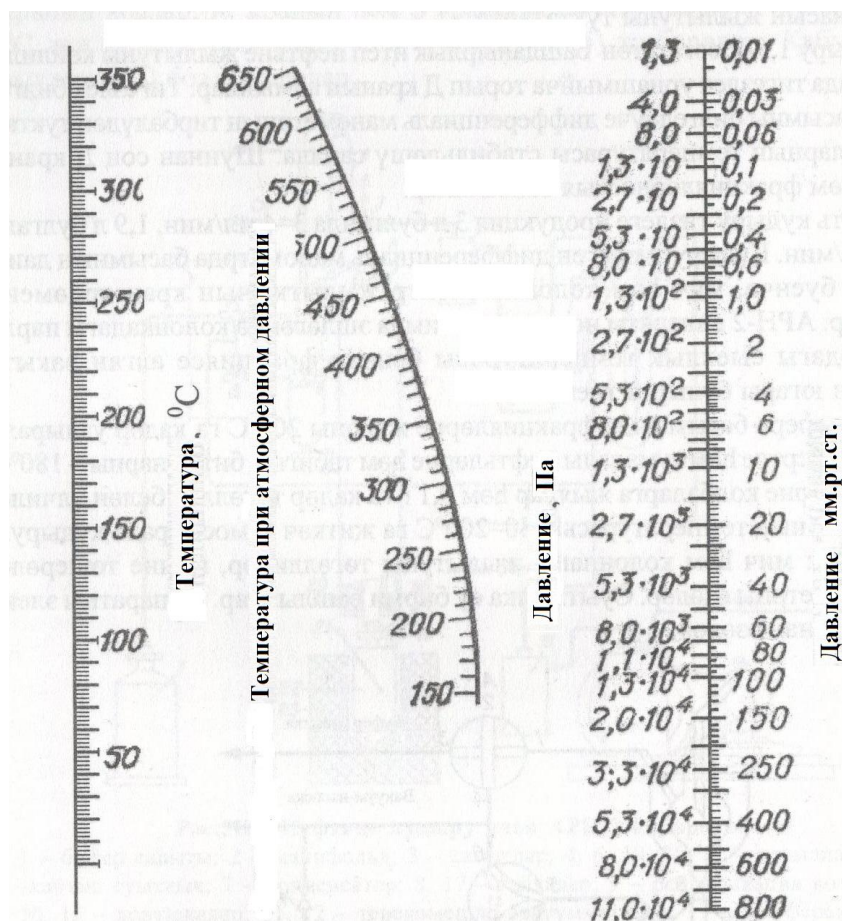


Рис. 10. Номограмма UOP перерасчета температур кипения нефтепродуктов при глубоком вакууме в температуры кипения при атмосферном давлении

II. Показатель преломления

Показатель преломления (коэффициент рефракции) также является одной из основных характеристик нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом, отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта постоянно и называется показателем преломления. Определение показателя преломления основано на явлении предельно-

го угла, при котором наступает полное внутреннее отражение. Показатель преломления определяют с помощью прибора, который называется рефрактометр.

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны. Чем больше длина волны светового луча, тем меньше показатель преломления. Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20°C и соответственно обозначают n_{D}^{20} .

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуально-го углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют *n*-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления.

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. При этом анизотропная жидкая фаза характеризуется одним значением показателя преломления, а анизотропная твердая фаза — двумя значениями показателя преломления. Область появления твердой фазы в некотором интервале температур характеризуется двумя показателями преломления: жидкой и твердой фаз.

Для определения показателя преломления применяют два типа рефрактометров: Аббе и Пульфриха. К первому типу относятся отечественные рефрактометры РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454. Рефрактометром типа Пульфриха является прибор ИРФ-23. В лабораторной практике наиболее часто применяют рефрактометры типа Аббе. Для более точных определений показателя преломления и дисперсии необходимо использовать рефрактометр типа Пульфриха.

Приборы, реактивы, материалы

- 1) Нефть.
- 2) Кипелки (кусочки разбитого фарфора или керамики);
- 3) Рефрактометр типа ИРФ-454;

- 4) Стеклянная палочка или пипетка;
- 5) Растворитель для очистки призмы рефрактометра (петролейный эфир или этиловый спирт);

- 6) Салфетка или вата;

Установка для перегонки нефти при атмосферном давлении:

- 1) Холодильник прямой (Либиха) НШ 14/23 и НШ 14/23;
- 2) Капилляр НШ 14/23;
- 3) Насадка Вюрца НШ 29/43 и НШ 14/23;
- 4) Колба круглодонная НШ 29/43 емкостью 250 мл;
- 5) Колба-приемник круглодонная НШ 29/43 емкостью 100 - 250 мл;
- 6) Термометр НШ 14/23.(вместо пробки);
- 7) Алонж НШ 29/43 и НШ 14/23.

Состав установки для вакуумной перегонки нефти.

- 1) Колба двугорлая термостойкая НШ 29/32 и НШ 14/23 емкостью 250 мл;
- 2) Насадка Кляйзена НШ 29/32 , НШ 14/23 и НШ 14/23;
- 3) Термометр НШ 14/23;
- 4) Термометр НШ 14/23 с удлиненной ножкой;
- 5) Капилляр НШ 14/23;
- 6) Холодильник Либиха прямой НШ 14/23 и НШ 14/23;
- 7) Алонж изогнутый с отводом НШ 14/23 и НШ 29/32 или, если необходимо фракционирование , еще добавляют паук с НШ 14/23, НШ 14/23 и НШ 14/23;
- 8) Колбы- приемники круглодонные термостойкие НШ 29/32 и НШ 14/23 емкостью 100 - 250 мл – 3 шт
- 9) Баня металлическая;
- 10) Термометр технический до 400 °С;
- 11) Электронагревательный прибор с плавной регулировкой температуры.

Собирают установку для перегонки (рис.11).

Во взвешенную колбу помещают 30 мл отфильтрованного нефтепродукта и снова взвешивают для определения массы нефтепродукта. В колбу помещают кипелки. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. После того, как установка для перегонки полностью собрана, подставляют нагревательный прибор. Отбор фракций производится двумя способами: отбираются фракции с четкими температурами кипения, если в течение перегонки не устанавливается четкая температура кипения, то отбор фракций проводится через 10⁰С.

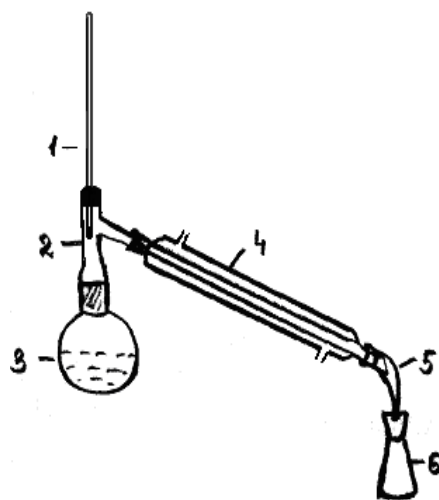


Рис. 11. Установка для перегонки: 1 – термометр; 2 – насадка Вюрца; 3 – круглодонная колба; 4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж; 6 – приемник

Для каждой фракции определить выход и показатель преломления. По окончании перегонки, остывшую колбу взвешивают для определения массы кубового остатка. Определение показателя преломления проводят на рефрактометре ИРФ-454

Рефрактометр ИРФ-454 позволяет определять показатель преломления нефтепродукта в интервале от 1.2 до 2.0 для линии D с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы. Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путем протирки чистой мягкой неворсистой салфеткой (тканью), смоченной петролейным эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольному образцу проверяют юстировку рефрактометра при 20°C. Показатель преломления дистиллированной воды при

После юстировки на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и опускают осветительную призму. Измерения прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращением нижнего маховика границу светотени следует ввести в поле зрения окуляра. Верхний маховик необходимо вращать до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снимают отсчет. Цена деления шкалы $1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли оценивают на глаз. Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

Запись результатов лабораторной работы приводится в лабораторном журнале по нижеприведенной схеме.

Пример записи в лабораторном журнале и проведения обработки полученных данных.

Таблица 7

Результаты опытов перегонки исследуемого нефтепродукта

№	Т _{кип.} °С	Масса, г			Выход, %	n ₂₀ ^D фракции
		Приемника		Фракции		
		Пустого	с продук- том			
1.						
2.						
Оста- ток						
Потери						

Литература

1. Джеймс Г.Спейт Анализ нефти. Справочник: пер. с англ. Под ред Л.Г. Нехамкиной, Е.А.Новикова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 480 с.
2. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М.Капустина.-М.: Химия, Колосс, 2006.-400 с.

ЛАБОРАТОРАЯ РАБОТА № 8**Определение давления насыщенных паров**

Топливо не должно образовывать газовых пробок в топливоподающей системе. Для обеспечения этого требования в бензинах контролируется давление насыщенных паров, которое не должно превышать показателей, нормируемых в ГОСТ на автомобильный и авиационный бензин. Давление насыщенных паров – это максимальное давление паров топлива в воздухе,

которое устанавливается при динамическом равновесии при определённых соотношениях жидкой и паровой фаз и температуре. Этот показатель дополняет информацию фракционного состава об испаряемости бензина. По величине давления насыщенных паров можно судить о пусковых свойствах бензина, о склонности бензина к образованию в топливной системе двигателя паровых пробок, о возможных потерях от испарения.

Для определения давления насыщенных паров существует несколько методов. В лабораторной практике чаще всего применяется статический метод. Он основан на измерении давления насыщенных паров жидкости при заданной температуре и в условиях равновесия. По такому методу, например, работает стандартная бомба Рейда.

Стандартно, в России (ГОСТ 1756) и за рубежом (ASTM D323), ДНП нефтепродуктов определяют при температуре 37,8°C (100 F) и при отношении объема, занимаемым жидкостью, к объему, занимаемым парами топлива, равном 4:1.

Исследования проводятся по ГОСТ 1756-2000 и полученные результаты сравниваются с требованиями ГОСТ на бензины.

Приборы:

- стандартный аппарат «бомба Рейда»;
- термостат с водяной баней, позволяющий поддерживать постоянную температуру $38 \pm 0,3^\circ\text{C}$;
- термометры;
- ледяная ванна.

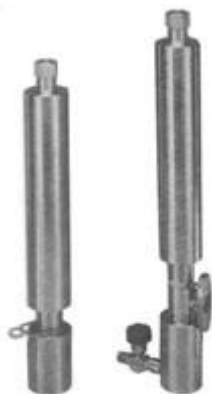


Рис. 12. Бомба Рейда для испытания

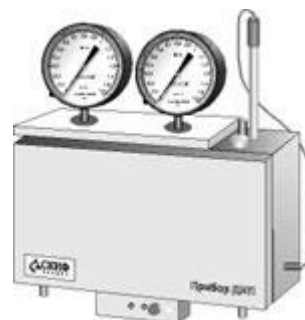


Рис. 13. Прибор ДНП для измерения

нефтепродуктов

Выпускается две модификации бомбы Рейда: для испытания нефтепродуктов с давлением насыщенных паров до 180 кПа (на фотографии слева) и для испытания нефтяных газов и нефтепродуктов, давление насыщенных паров которых превышает 180 кПа (на фотографии справа)

ния давления насыщенных паров

Давление насыщенных паров определяют при температуре $+38^{\circ}\text{C}$ и при отношении объема, занимаемого пробой топлива, к объему, занимаемому парами топлива, равном 1 : 4. Рабочая температура $37,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Пределы допустимой погрешности поддержания температуры не более $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Время выхода на рабочий температурный режим не более 60 мин

Проведение анализа

Подготовка проб. Высокая чувствительность метода к потерям при испарении и незначительном изменении состава требует предельной точности и тщательного внимания при подготовке проб. Контейнер для отбора пробы вместимостью 1 дм³ должен быть заполнен пробой на 70-80 %. Контейнер с пробой перед открыванием охлаждают до температуры от 0 до 1 $^{\circ}\text{C}$. Давление насыщенных паров по Рейду определяют на вновь отобранной пробе.

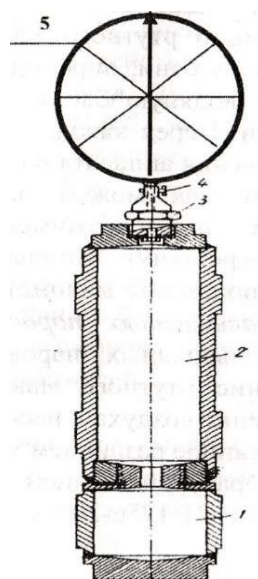


Рис. 14. Металлический аппарат для определения давления насыщенных паров: 1-топливная камера; 2- воздушная камера; 3- ниппель; 4-газовый кран; 5-манометр

При переносе пробы из больших контейнеров или отбора пробы для других испытаний используют способ, указанный на рисунке 15.

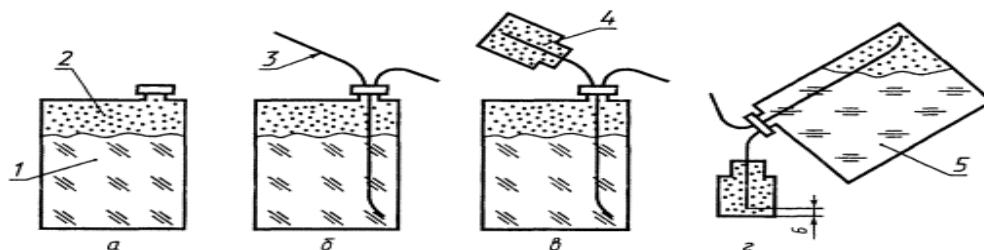


Рис. 15. Способ переноса пробы в жидкостную камеру из контейнеров открытого типа: *а* - контейнер с пробой; *б* - контейнер с устройством для переноса пробы; *в* - жидкостная камера, помещенная над контейнером, с устройством для переноса пробы; *г* - положение системы при переносе пробы; 1 - жидкость; 2 - пар; 3 - устройство для переноса охлажденной пробы; 4 - охлажденная жидкостная камера; 5 - охлажденная проба

Перед испытанием пробу испытуемого топлива и топливную камеру поставить в ледяную ванну ($0...4^{\circ}\text{C}$). В воздушную камеру вставить термометр так, чтобы он входил в камеру на три четверти своей длины и чтобы ртутный шарик термометра не касался стенок камеры. Топливную камеру сполоснуть 2 - 3 раза испытуемым топливом, а затем заполнить его топливом полностью так, чтобы топливо переливалось через верх камеры, и собрать аппарат.

После погружения аппарата в водяную баню через 5 минут отмечают давление по показанию ртутного манометра в мм рт.ст. Затем вынимают аппарат из бани, опрокидывают, сильно встряхивают и снова ставят в водяную баню. Эти операции повторяют через каждые 2 мин. Перед каждым встряхиванием кран закрывают, а после погружения аппарата в баню - открывают. Встряхивание производят как можно быстрее, чтобы избежать охлаждения аппарата и его содержимого. После того, как показания манометра перестанут изменяться (на это требуется 20 мин), отмечают показав-

ния манометра в мм рт.ст. как нескорректированное давление насыщенных паров испытуемого топлива.

Обработка результатов

Для вычисления насыщенных паров испытуемого топлива в последнее показание ртутного манометра вносят поправку на атмосферное давление воздуха и насыщенных паров воды в воздушной камере, вызванное различием между исходной температурой воздуха и температурой водяной бани. Поправка приводится в виде таблиц (см. ГОСТ 1756-2000).

$$\Delta P = \frac{(P_a - P_t) \times (t - 37,8)}{273 + t} - (P_{37,8} - P_t) \quad (21)$$

где P_a - атмосферное давление в месте проведения испытания, кПа;

P_t - давление насыщенных паров воды при исходной температуре воздуха, кПа;

t - исходная температура воздуха, °С;

$P_{37,8}$ - Давление насыщенных паров воды при 37,8 °С, кПа.

Значения поправки, вычисленные с точностью до 0,1 кПа, приведены в таблице 8.

Таблица 8

Поправки при барометрическом давлении

Исходная температура воздуха, °С	Поправка при барометрическом давлении, кПа										
	101,3	100,0	98,7	97,3	96,0	93,3	90,7	88,0	85,3	82,7	80,0
0	-20,0	-19,9	-19,7	-19,5	-19,3	-18,9	-18,5	-18,1	-17,9	-17,5	-17,1
1	-19,6	-19,3	-19,2	-19,1	-18,8	-18,5	-18,1	-17,7	-17,5	-17,1	-16,7
2	-19,1	-19,0	-18,8	-18,5	-18,4	-18,0	-17,7	-17,3	-16,9	-16,7	-16,3
3	-18,7	-18,4	-18,3	-18,1	-18,0	-17,6	-17,3	-16,9	-16,5	-16,3	-15,9

Исходная темпера- тура воз- духа, °С	Поправка при барометрическом давлении, кПа										
	101,3	100,0	98,7	97,3	96,0	93,3	90,7	88,0	85,3	82,7	80,0
4	-18,1	-18,0	-17,7	-17,6	-17,5	-17,2	-16,8	-16,5	-16,1	-15,9	-16,6
5	-17,7	-17,5	-17,2	-17,2	-17,1	-16,7	-16,4	-16,1	-15,7	-15,5	-15,2
6	-17,2	-17,1	-16,9	-16,8	-16,7	-16,3	-16,0	-15,7	-15,3	-15,1	-14,8
7	-16,8	-16,7	-16,4	-16,3	-16,1	-15,9	-15,6	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4
8	-16,3	-16,1	-16,0	-15,9	-15,7	-15,5	-15,1	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0
9	-15,9	-15,7	-15,5	-15,3	-15,2	-14,9	-14,7	-14,4	-14,1	-13,9	-13,6
10	-15,3	-15,2	-15,1	-14,9	-14,8	-14,5	-14,3	-14,0	-13,7	-13,5	-13,2
11	-14,8	-14,7	-14,5	-14,4	-14,3	-14,1	-13,9	-13,6	-13,3	-13,1	-12,8
12	-14,4	-14,3	-14,1	-14,0	-13,9	-13,6	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4
13	-13,9	-13,7	-13,6	-13,5	-13,3	-13,2	-12,9	-12,7	-12,4	-12,3	-12,0
14	-13,3	-13,2	-13,2	-13,1	-12,9	-12,7	-12,5	-12,3	-12,0	-11,9	-11,6
15	-13,0	-12,8	-12,7	-12,5	-12,4	-12,3	-12,0	-11,9	-11,6	-11,3	-11,2
16	-12,4	-12,3	-12,1	-12,1	-12,0	-11,7	-11,6	-11,3	-11,2	-10,9	-10,8
17	-11,9	-11,7	-11,7	-11,6	-11,5	-11,3	-11,1	-10,9	-10,8	-10,5	-10,4
18	-11,3	-11,3	-11,2	-11,1	-11,1	-10,8	-10,7	-10,5	-10,3	-10,1	-9,9
19	-10,9	-10,8	-10,7	-10,7	-10,5	-10,4	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,5
20	-10,4	-10,3	-10,3	-10,1	-10,0	-9,9	-9,7	-9,6	-9,3	-9,2	-9,1
21	-9,9	-9,7	-9,7	-9,6	-9,5	-9,3	-9,2	-9,1	-8,9	-8,8	-8,7
22	-9,3	-9,2	-9,2	-9,1	-9,1	-8,8	-8,8	-8,7	-8,4	-8,3	-8,1
23	-8,8	-8,8	-8,7	-8,7	-8,5	-8,4	-8,3	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7
24	-8,3	-8,3	-8,1	-8,1	-8,0	-7,9	-7,7	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3
25	-7,7	-7,7	-7,6	-7,6	-7,5	-7,3	-7,3	-7,2	-7,1	-6,9	-6,8

Исходная температура воздуха, °C	Поправка при барометрическом давлении, кПа										
	101,3	100,0	98,7	97,3	96,0	93,3	90,7	88,0	85,3	82,7	80,0
26	-7,2	-7,2	-7,1	-7,1	-6,9	-6,9	-6,8	-6,7	-6,5	-6,4	-6,4
27	-6,7	-6,7	-6,5	-6,5	-6,4	-6,4	-6,3	-6,1	-6,1	-6,0	-5,9
28	-6,1	-6,0	-6,0	-6,0	-5,9	-5,9	-5,7	-5,6	-5,6	-5,7	-5,3
29	-5,6	-5,5	-5,5	-5,5	-5,3	-5,3	-5,2	-5,2	-5,1	-4,9	-4,9
30	-4,9	-4,9	-4,9	-4,8	-4,8	-4,8	-4,7	-4,5	-4,5	-4,4	-4,4
31	-4,4	-4,4	-4,3	-4,3	-4,3	-4,1	-4,1	-4,0	-4,0	-4,0	-4,0
32	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,6	-3,6	-3,5	-3,5	-3,5	-3,3
33	-3,2	-3,2	-3,2	-3,1	-3,1	-3,1	-3,1	-2,9	-2,9	-2,9	-2,8
34	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,5	-2,4	-2,4	-2,4	-2,4	-2,3	-2,3
35	-2,0	-2,0	-2,0	-2,0	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,9	-1,7	-1,7
36	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,3	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2
37	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,7	-0,5
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7	+0,7
40	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,3	+1,2	+1,2

Для проверки правильности результатов измерения и повышения точности определения используют стандартные образцы давления насыщенных паров газожидкостной равновесной системы.

Порядок применения ГСО указан в свидетельстве на государственные стандартные образцы давления насыщенных паров.

Если разность между результатом, полученным при испытании ГСО, и аттестованной характеристикой, приведенной в свидетельстве на ГСО,

превышает абсолютную погрешность, приведенную в свидетельстве, рассчитывают поправочный коэффициент по формуле

$$K = \frac{A_{co}}{X_{co}} \quad (22)$$

где A_{co} - аттестованная характеристика стандартного образца, кПа (мм. рт. ст.);

X_{co} - результат испытания стандартного образца, кПа (мм. рт. ст.).

Для расчета давления насыщенных паров испытуемого нефтепродукта результат испытания умножают на поправочный коэффициент.

Пример

Давление насыщенных паров нефтепродуктов равно 60,92 кПа (457 мм рт. ст.).

Давление насыщенных паров стандартного образца равно 9,99 кПа (75 мм рт. ст.), аттестованная характеристика стандартного образца 11,86 кПа (89 мм. рт. ст.).

Для расчета давления насыщенных паров испытуемого нефтепродукта рассчитывают поправочный коэффициент

$$K = \frac{11,86}{9,99} = 1,18$$

Правильный результат испытания равен

$$60,92 \times 1,18 = 71,9 \text{ кПа (539,4 мм. рт. ст.)}$$

Периодичность проверки аппаратов при применении стандартных образцов - один раз в год.

Правильность результатов измерений с использованием стандартных образцов контролируют не реже одного раза в месяц.

Точность

Точность метода получают путем статистической обработки результатов межлабораторных испытаний.

Сходимость

Разность результатов двух испытаний, полученная одним и тем же оператором, на одном и том же аппарате, при постоянных условиях, на идентичном испытуемом материале в процессе длительной работы при нормальном и правильном выполнении методики испытания может превышать указанные значения только в одном случае из двадцати.

Давление 35-110 кПа

Сходимость 2,1

Воспроизводимость

Разность двух отдельных и самостоятельных результатов, полученная разными операторами, в различных лабораториях на идентичном испытуемом материале в процессе длительной работы при нормальном и правильном выполнении методики испытаний может превысить указанные значения только в одном случае из двадцати.

Давление 35-110 кПа

Воспроизводимость 2,1

Примечание - Приведенные точностные характеристики были установлены в 1981 г. совместной исследовательской программой, включающей 25 лабораторий, 12 образцов с пределами насыщенных паров от 5 до 16 psi по Рейду. Для других пределов давления насыщенных паров ранее, в 1950 г., были установлены требования:

Таблица 9

Требования

Давление, кПа (бар)	Сходимость, кПа	Воспроизводимость, кПа
0-35 (0-0,35)	0,7	2,4
110-180 (1,1-1,8)	2,1	2,8
180 и выше (1,8 и выше)	2,8	2,9
Авиационные бензины 50	0,7	1,0

Давление, кПа (бар)	Сходимость, кПа	Воспроизводимость, кПа
(0,5)		

Контрольные вопросы:

1. Что такое давление насыщенных паров?
2. С какой целью и для каких нефтепродуктов вводится величина ДНП по ГОСТ 1756-2000?
3. В чем принцип методики определения ДНП?
4. Какие свойства топлива характеризует величина ДНП?
5. Какие ограничения по составу нефтепродукта существуют в связи с величиной ДНП?
6. Для чего применяют стандартные образцы давления насыщенных паров?

Литература

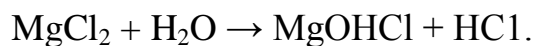
1. ГОСТ 1756-2000 Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров.

ЛАБОРАТОРАЯ РАБОТА № 9

Определение содержания хлористых солей

Требования к содержанию хлористых солей устанавливает ГОСТ 31378-2009 «Нефть. Общие технические условия». Верхняя граница диапазона содержания хлористых солей, нормируемых в нефти, составляет 900 мг/л, нижняя граница не указывается, но обычно составляет первые мг/л.

Наличие солей и механических примесей вызывает эрозию и засорение труб печей и теплообменников, понижает коэффициент теплопередачи и повышает зольность мазутов и гудронов. Кроме того, наличие в нефти растворенных солей вызывает коррозию аппаратуры и оборудования из-за образования соляной кислоты, которая выделяется при гидролизе некоторых хлористых солей, особенно хлорида магния:



Сущность метода заключается в извлечении хлористых солей из нефти водой и индикатором или потенциометрическим титрованием их в водной вытяжке.

Аппаратура, реактивы, материалы:

При проведении анализа применяют:

- воронку делительную стеклянную (500см³) с винтовой или лопастной металлической мешалкой (рис.);
- электродвигатель, обеспечивающий частоту вращения мешалки не менее 10 с⁻¹;
- цилиндры вместимостью 10, 25, 50, 100, 250 мл;
- колбы;
- пипетки;
- бюретки;
- колбы;
- стаканчики для титрования стеклянные;
- натрий хлористый (0,01 моль/дм³);
- дифенилкарбозид по ГОСТ 5859-78, 1%-ный спиртовой раствор;
- кислоту азотную 0,2 н;
- воду горячую дистиллированную;
- бумагу фильтровальную;
- ацетон;
- раствор нитрата ртути 0,001 н;
- толуол.

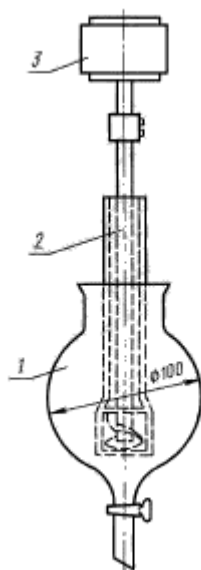


Рис. 16. Установка для определения содержания хлористых солей: 1 – делительная воронка стеклянная, 2 – мешалка, 3 – электродвигатель

Проведение анализа

Определение хлоридов осуществляется титрованием водной вытяжки раствором азотнокислой ртути.

Пробу анализируемой нефти хорошо перемешать в течение 10 минут встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на $2/3$ объема. Сразу после встряхивания отобрать 25 см^3 нефти и перенести в делительную воронку с мешалкой. Со стенок цилиндра остаток нефти смыть 20 см^3 толуола и перенести в делительную воронку. Содержимое воронки перемешать 1-2 минуты мешалкой. К пробе анализируемой нефти прилить 100 см^3 горячей дистиллированной воды и экстрагировать хлориды, перемешивая содержимое воронки 10 минут.

После экстракции отфильтровать водный слой через фильтр, помещенный в конусообразную воронку, в коническую колбу. Фильтр промыть $10\text{-}15 \text{ см}^3$ горячей дистиллированной воды. Всего на промывку использовать 50 см^3 воды.

Для полноты извлечения хлоридов приготовить несколько водных вытяжек, при этом каждую экстракцию проводить не менее 5 минут.

Наливают в коническую колбу 150 см³ охлажденной водной вытяжки, 2 см³ раствора 2 н азотной кислоты, 10 капель дифенилкарбозида и отфильтровать 0,01 н раствором нитрата ртути до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Цвет анализируемого раствора сравнить с цветом дистиллированной воды.

При проведении контрольного опыта в коническую колбу налить 150 см³ дистиллированной воды, 2 см³ раствора 2 н азотной кислоты, 10 капель дифенилкарбозида и титровать 0,01 н раствором нитрата ртути до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Обработка результатов

Содержание хлоридов X_1 , см³, в расчете на NaCl, вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times T \times 1000 \times A}{V_3} \quad (23)$$

где V_1 – объем раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование водной вытяжки, см³;

V_2 – объем раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см³;

V_3 – объем нефти, взятой для анализа, см³;

T – титр раствора нитрата ртути;

1000 – коэффициент для пересчета содержания хлоридов в 1 см³ нефти;

A – коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки $A = 1$).

Массовую долю хлористых солей в нефти в процентах хлористого натрия (X_2) вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{BC_\rho} \quad (24)$$

где X_1 – массовая концентрация хлористых солей в нефти в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти;

B и C – коэффициенты пересчета кубических дециметров в кубические сантиметры (1000) и граммов в миллиграммы (1000);

ρ – плотность анализируемой нефти;

Полученные результаты вычислений титрования каждой водной вытяжки суммируют.

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух определений.

Сходимость.

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, приведенных в таблице 10.

Таблица 10

Сходимость результатов

Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³	Сходимость, мг/дм ³
До 10	1,5
10-50	3,0
50-200	6,0
200-1000	25,0
1000	4 % от среднего значения

Контрольные вопросы

1. Причины появления хлористых солей в нефти
2. Почему лимитируется их содержание в нефти?
3. Объясните, каким образом происходит коррозия оборудования при переработке в присутствии хлористых солей в нефти/нефтепродукте. Как протекает коррозия, при одновременном присутствии и серы?
4. В чем сущность метода определения содержания хлористых солей в нефти?

Литература

1. ГОСТ 31378-2009 Нефть. Общие технические условия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава нефтепродуктов

Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава позволяет установить содержание парафино-нафтеновых, четырех

групп ароматических углеводородов и смолистых веществ. Навеска исследуемого дистиллята пропускается через столб сорбента. Десорбция адсорбированных углеводородов проводится жидкостями, обладающими различной диэлектрической постоянной.

Адсорбционное разделение нефтепродуктов, застывающих при температуре выше 20°C , производится при $30-35^{\circ}\text{C}$, остальных нефтепродуктов — при комнатной температуре; скорость отбора раствора ($2-2,5\text{ см}^3/\text{мин}$) регулируется при помощи стеклянного крана, присоединенного на выходе из колонки. Из сорбента сначала выделяются парафино-нафтеновые углеводороды, затем ароматические углеводороды с повышающимся числом циклов и смолистые вещества.

Адсорбционный метод определения группового углеводородного состава может быть применен для установления отдельных групп углеводородов в керосино-газойлевым, масляным дистиллятам, а также в тяжелых дистиллятах ($350-540^{\circ}\text{C}$ и выше) и деасфальтенированных остатках различной глубины отбора.

Аппаратура и реактивы

1. Адсорбционная часть колонки 5 с расширенной верхней частью 1 снабжается муфтой 3 (для поддержания заданной температуры), состоящей из двух стеклянных трубок, вставленных одна в другую. На внутреннюю трубку 4 накладывается спираль из нихромовой проволоки. Между адсорбционной колонкой и внутренней трубкой муфты вставляется термометр или термopа 6 (рисунок 1). Выходящий из колонки через стеклянный кран фильтрат отбирается в градуированные пробирки — приемники высотой 150 мм и диаметром 28 мм;

2. Елочный дефлегматор, ГОСТ 20789-75, длиной 200 мм, диаметром 14 мм;

3. Штативы длиной 400 мм, шириной 100 мм. Каждый штатив имеет по 16 отверстий диаметром 32-34 мм, расположенных в два ряда;

4. Сорбент (силикагель марки АСК), ГОСТ 3956-54, с величиной зерен 0,2-0,5 мм; количество сорбента в несколько раз превышает количество исследуемого продукта. Так, для дистиллятных фракций, выкипающих при температуре от 200 до 500 °С, отношение адсорбента к продукту составляет 10:1; для тяжелых дистиллятов (350-540 °С и выше) и деасфальтенированных остатков — 20:1;

5. Эфир петролейный, ГОСТ 11992-66, марок 40-70 °С и 70-100 °С;

6. Бензол нефтяной, ГОСТ 9572-68, или каменноугольный, ГОСТ 8448-61, либо бензол, ГОСТ 5955-75;

7. Спирт этиловый ректификованный технический высшей очистки, ГОСТ 18300-72.

Проведение адсорбционного разделения

В адсорбционную колонку насыпают 100 г силикагеля, наливают петролейный эфир (100 см³). Чтобы снять теплоту смачивания силикагеля, уменьшают возможность каналаобразования при прохождении анализируемого продукта и для налаживания скорости прохождения анализируемого продукта через сорбент, и как только петролейный эфир полностью смочит силикагель, в колонку заливают исследуемый продукт, разбавленный петролейным эфиром (1:3).

Для анализа дистиллята, выкипающего до 500 °С, берется навеска 10 г с точностью до 0,1 г; при анализе тяжелых дистиллятов (350-540 °С и выше) и деасфальтированных остатков (условия деасфальтенизации остатков приведены в приложении) берется 5 г (для увеличения соотношения сорбента к продукту).

Десорбция в зависимости от температуры кипения исследуемых продуктов последовательно проводится различным количеством растворителя. Для более четкого разделения отдельных групп углеводородов и смолистых веществ используются дробные растворители, состоящие из бензола и петролейного эфира.

Данные о количестве десорбента, необходимого при адсорбционном разделении, приведены в таблице 11.

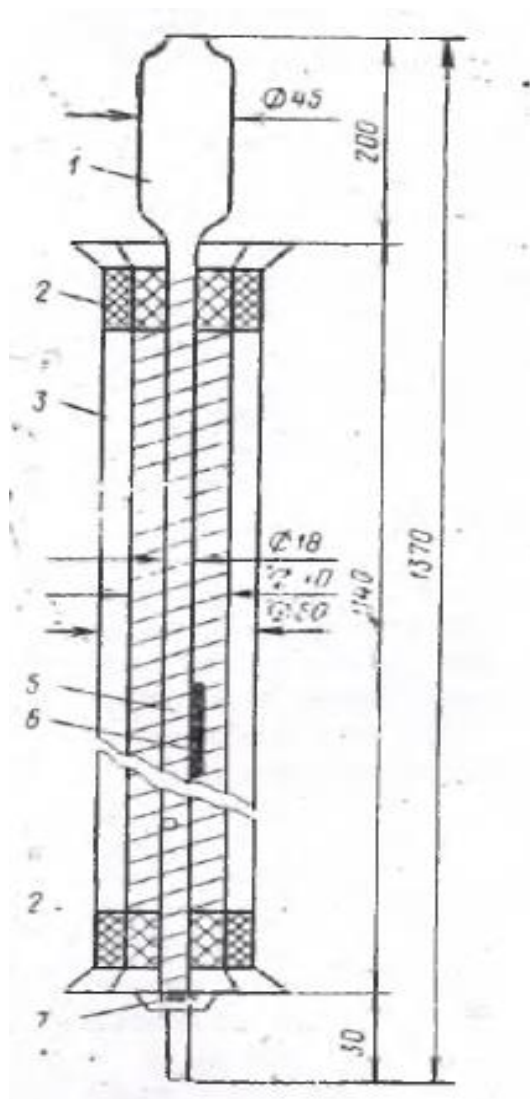


Рис. 17. Адсорбционная колонка

Таблица 11

Количество десорбента (см³), необходимое для адсорбционного разделения

Десорбент	Дистиллят, выкипающий в пределах		Тяжелый дистиллят (350-540 °С и вы-	Деасфальтированный остаток
	200-350 °С	350-500 °С		

			ше)	
1	2	3	4	5
Петролейный эфир (марка 40-70 °С)	300	-	-	-
Петролейный эфир (марка 70-100 °С)	-	300	250	250
Смесь: бензол 5 % и петро- лейный эфир 95 %	-	200	200	200
Смесь: бензол 15 % и петро- лейный эфир 85 %	-	200	200	300
Бензол	100	100	100	100
Спиртобензол	100	100	100	100

После спиртобензольной смеси в адсорбционную колонку заливают 100 см³ петролейного эфира. Из нижней части колонки отбирают фильтрат (15-20 см³), содержащий растворитель, который отгоняют на водяной бане в токе инертного газа. Фракции, полученные после отгона, взвешивают, подсчитывают процент выхода каждой и определяют показатель преломления и дисперсию, по которым устанавливают содержание отдельных групп углеводородов.

К парафино-нафтоновым углеводородам относятся фракции с показателем преломления не более 1,49 и величиной дисперсии не выше 85.

Ароматические углеводороды (смесь ароматических углеводородов и сераорганических соединений) разбивают на четыре группы по условно

принятым пределам значений показателей преломления. К I группе относят фракции, полученные после отбора парафино-нафтеновых углеводородов с показателем преломления от 1,49 до 1,53; II — от 1,53 до 1,55; III — от 1,55 до 1,59; IV — свыше 1,59.

Для отдельных дистиллятов после отбора фракций с показателем преломления свыше 1,59 наблюдается понижение значения последнего за счет увеличения содержания сернистых соединений. Такие фракции относят к IV группе ароматических углеводородов.

К смолистым веществам относят фракции, у которых из-за темного цвета не представляется возможным определить показатель преломления.

При проведении адсорбционного анализа в рабочем журнале ведут следующую запись (см. табл. 12).

Таблица 12

Адсорбционный анализ (наименование исследуемого продукта)

Количество фракций, см ³	Масса пробирки с фракцией, г	Масса пробирки, г	Масса, г		Выход, масс. %		Показатель преломления n_D^{20}	Дисперсия, $(n_F - n_C) \cdot 10^4$
			Отдельной фракции	Суммарный	Отдельной фракции	Суммарный		

На основании полученных данных подводят баланс адсорбционного разделения. Расхождение между двумя параллельными определениями группового углеводородного состава адсорбционным методом не должно превышать 2 %.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Деасфальтенизация остатков

В коническую колбу емкостью 250 см³ помещают 10 г остатка (который будет подвергаться адсорбционному разделению), при тщательном пе-

ремешивании добавляют 10-кратное количество петролейного эфира и оставляют раствор на 3 ч для выделения асфальтенов. Затем асфальтены отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают петролейным эфиром (марка 70-100 °С) до полного извлечения масла. Фильтрат сливают в предварительно взвешенную круглодонную колбу вместимостью 250 см³ с боковым тубусом для термометра, в горло колбы вставляют на пробке капиллярную трубку, через которую подают инертный газ. Растворитель отгоняют на водяной бане в токе инертного газа. Затем колбу с деасфальтированным остатком охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Литература

1. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / Всесоюзный научно-исследовательский по переработке нефти (ВНИИ НП), М.: 1984 г.
2. Руководство по анализу нефтей / под ред. А.И. Богомолова и Л.И. Хотынцевой, Л.: Изд. «Недра», 1966 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Определение коксуемости нефтей и нефтепродуктов

Сущность определения выхода кокса, или коксуемости, заключается в нагревании нефти или нефтепродукта до высокой температуры без доступа воздуха, т. е. в проведении своеобразной сухой перегонки. В этих условиях сначала идет испарение нефти, а затем происходят реакции деструкции и

уплотнения, ведущие к образованию коксового остатка. Наиболее обильное коксообразование связано с уплотнением высокомолекулярных нафтенно-ароматических, ароматических и гетероциклических соединений, составляющих основу масляной и смолисто-асфальтовой части нефти; поэтому устанавливается известная преемственность и прямая связь между выходом кокса, с одной стороны, и содержанием в нефти высокомолекулярных гетероциклических и ароматических соединений и смолистых веществ, - с другой. В некоторых случаях за неимением данных по химическому составу нефтей и содержанию в них смолисто-асфальтовых компонентов коксовое число используется как параметр, характеризующий циклическую природу нефтей и содержание в них асфальто-смолистых веществ.

Коксовое число для нефтей колеблется от следов до 9% и выше, для асфальтенов — примерно 70%; для силикагелевых смол — примерно 20%. Методика определения коксуемости стандартизована в ГОСТ 5987-51.

Аппаратура и материалы

1. Аппарат для определения коксуемости нефтепродуктов по ГОСТ 1366-57;
2. Тигли фарфоровые низкой формы № 4 по ГОСТ 9147-59 (емкость около 30 мл, верхний диаметр 43+2 мм, нижний диаметр 22+1,5 мм, высота 33+2 мм);
3. Эксикатор (ГОСТ 6371-64);
4. Горелка газовая или бензиновая с сильным пламенем;
5. Печь муфельная;
6. Щипцы тигельные или пинцет никелированный;
7. Секундомер или часы;
8. Треугольник из хромоникелевой проволоки или из фарфоровых трубок на стальном каркасе; отверстие треугольника должно быть меньше площадки дна наружного тигля аппарата.
9. Асбест листовой толщиной 3-5 мм.
10. Песок, предварительно прокаленный.

Подготовка и проведение определения

Чистые фарфоровые тигли прокаливают в муфельной печи при температуре красного каления в течение 40 мин и затем охлаждают в эксикаторе. Охлажденные тигли взвешивают с точностью до 0,0002 г. Тигли прокаливают до тех пор, пока расхождение между двумя последовательными взвешиваниями будет не более 0,0004 г. В тарированные тигли берут с точностью до 0,01 г навеску обезвоженной и хорошо перемешанной пробы нефти (приблизительно 10 г). Вязкие и парафинистые нефти предварительно нагревают до 50-60 °С.

Фарфоровый тигель с навеской помещают в стальной тигель, в свою очередь вставленный в другой наружный стальной тигель, на дно которого насыпан песок. Песка должно быть не менее 18 и не более 24 см³. Крышка наружного тигля должна закрываться свободно для лучшего выхода паров, образующихся при нагревании нефти. Всю систему тиглей помещают в муфель, который ставят на треугольник из фарфоровых трубок, положенный на треножник. Для равномерного распределения тепла муфель закрывается колпаком. Под край колпака и между стенками наружного тигля и муфеля прокладывают кусочки асбеста для равномерного горения паров нефти. Весь аппарат ставят в вытяжной шкаф, в котором не должно быть сильной тяги воздуха.

Под дно наружного тигля подставляют горящую сильную горелку с некоптящим пламенем и замечают время. Время нагревания до начала горения паров над колпаком должно составлять ± 3 мин. Более быстрый нагрев приводит к вспениванию и образованию слишком высокого пламени над колпаком. Горение паров над колпаком должно быть равномерным.

Период горения считается законченным, когда прекратится горение паров нефти, и не будет наблюдаться образования синего дыма над колпаком. Этот период должен длиться 13 ± 2 мин для нефтепродуктов с коксуемостью до 1 %, при коксуемости выше 1 % горение может про-

должаться 17 ± 3 мин.

По окончании горения сильно увеличивают пламя горелки и нагревают дно и нижнюю часть тигля до красного каления. Прокаливание ведут в течение 7 мин, после чего удаляют горелку. Через 3 мин снимают колпак и крышку наружного тигля, а по истечении 15 мин переносят фарфоровый тигель в экстрактор, охлаждают и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Получившийся кокс должен быть блестящим, в противном случае анализ повторяют. Если при повторном определении внешний вид кокса не изменился, то определение считается правильным.

Порядок расчета

Выход кокса в испытуемой пробе нефти или нефтепродукте вычисляют по формуле, %:

$$X = \frac{G_1 \times 100}{G} \quad (25)$$

где G_1 — вес кокса, г; G — навеска испытуемого нефтепродукта, г

Содержание кокса вычисляют как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 10% от величины меньшего результата.

Литература

1. ГОСТ 19932-99 Нефтепродукты. Определение коксующести методом Конрадсона.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

Определение смолисто-асфальтовых веществ

В нефтях наряду с основными углеводородными макрокомпонентами присутствуют в переменных количествах различные в генетическом отношении группы гетерогенных соединений, объединяемые общим термином смолисто-асфальтовые вещества. В настоящее время предполагаются по

крайней мере три генетические категории веществ, составляющих смолисто-асфальтовые компоненты нефти.

Первую, основную и наиболее значительную их часть составляют вещества, имеющие в известном смысле реликтовый характер. Это - продукты, образовавшиеся в нефтематеринских свитах в стадии органогенных илов и диагенетических преобразований осадка и перешедшие в залежь с углеводородами в процессе первичной миграции нефти. К ним относятся преимущественно нейтральные смолы, достаточно устойчивые в этих условиях соединения, сохранившиеся за время преобразования органического вещества и метаморфических превращений нефти в залежи.

Вторую группу составляют продукты собственно метаморфизма нефтей. Это, очевидно, продукты абиогенного преобразования некоторых малоустойчивых гетерогенных соединений и углеводородов нефти преимущественно высокоциклической природы.

При разрушении залежи водами, несущими кислород, или при излиянии нефти на дневную поверхность основная масса углеводородов будет окислена, а смолы первой и второй групп как остаточный продукт дадут начало собственно асфальтам.

Наконец, третью группу смол составляют преимущественно кислородные соединения - продукты окислительной конденсации различных высокомолекулярных углеводородов. Они образуются как вторичный продукт в результате аэробного биогенного и абиогенного окисления углеводородов только при известных условиях - в процессе окислительного разрушения залежи нефти. Они в химическом отношении принципиально отличны от смол первой и второй групп, особенно по содержанию некоторых специфических азотсодержащих и сернистых соединений и ассоциированных с ними зольных элементов (тяжелых металлов).

В химическом отношении нефтяные смолы представляют собой в основном гетероциклические соединения, в состав которых входят, кроме углерода и водорода, и гетерогенные элементы: сера, азот, кислород, реже

фосфор и галоиды, а также в виде металлокомплексов тяжелые металлы. Химическое строение гетерогенных соединений смолистых веществ еще мало исследовано и практически неизвестно. Однако есть указания, что основными структурными элементами смолистых веществ являются конденсированные циклические системы, ароматические, нафтеновые, нафтенowo-ароматические, и гетероциклы, связанные через кислород, серу, азот и другие элементы.

Все нефти по содержанию смолисто-асфальтовых веществ условно можно разделить на 3 типа: малосмолистые нефти - до 5 %, смолистые нефти - от 5 до 15 %, высокосмолистые нефти - свыше 15 %.

В фильтрованных и сильно метаморфизованных нефтях содержание смол незначительно.

Молекулярный вес смолисто-асфальтовых веществ колеблется в широких пределах, вследствие чего растворимость их в органических растворителях различна. Это позволяет разделить смолы на группы по их растворимости и молекулярному весу. Кроме того, смолы, обладая высокими полярными свойствами, легко сорбируются поверхностно-активными веществами, такими как силикагель, окись алюминия, алюмосиликаты и др. Различная растворимость и различная сорбционная способность смол широко используются в лабораторной практике при их разделении.

При аналитическом определении смолисто-асфальтовые вещества делят на следующие группы: асфальтены, смолы, карбены и карбоиды, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды.

В количественном отношении асфальтены не играют существенной роли в составе нефти. Содержание их в нефтях обычного типа менее 1 % и только в тяжелых их разностях доходит до 5 % и более.

Выделенные из нефти асфальтены по внешнему виду отличаются от смол черным цветом и хрупкостью. Они хорошо растворимы в бензоле, сероуглероде, высших углеводородах нефти и не растворимы в легкокипящих метановых углеводородах. Это свойство и используется при отделении ас-

фальтенов от смол. Молекулярный вес их колеблется от 2000 до 4000. Асфальтены, по-видимому, являются продуктом конденсации смол, т. е. представляют собой вторичный продукт превращения в залежи в процессе эволюции нефти.

Смолы нефти представляют собой смесь органических веществ темно-бурого цвета, коллоидно растворенных в нефти. Молекулярный вес их достигает 1000 и более единиц. При перегонке нефти высокомолекулярные смолы не переходят в дистилляты, а остаются в остатке. В некоторых высокосмолистых нефтях количество смол достигает 25 %.

Карбены и карбоиды внешне напоминают асфальтены, но отличаются от последних более темной окраской и содержат большое количество кислорода. Карбоиды не растворимы в органических растворителях, а карбены растворяются в сероуглероде. В сырых нефтях карбены и карбоиды практически не встречаются.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды представляют собой смолоподобные вещества, растворимые в спирте, бензоле и хлороформе. Содержание асфальтогеновых кислот и их ангидридов в нефтях невелико. В больших количествах они встречаются в природных асфальтах, где содержание кислот доходит до 7, а ангидридов до 4%.

При анализе смолистых компонентов нефти асфальтогеновые кислоты осаждаются вместе с асфальтенами, и отделения их от асфальтенов не производят. В случае необходимости выделения асфальтогеновых кислот их обрабатывают 96%-ным спиртом при нагревании.

Основными методами анализа смолисто-асфальтовых веществ нефти являются следующие:

- а) систематический анализ по Маркуссону — Саханову с изменениями битумной лабораторией ВНИГРИ;
- б) хроматографический (адсорбционный) метод ВНИИ НП с изменениями нефтяной лаборатории ВНИГРИ;

в) сернокислотный (акцизный) метод. Однако последний метод в настоящее время имеет ограниченное применение (в основном в промышленных лабораториях), так как получаемые результаты являются очень приближенными.

Анализ по Маркуссону—Саханову

Анализ по Маркуссону — Саханову предусматривает определение в нефти асфальтенов, масел и силикагелевых смол.

Растворители и сорбент

1. Бензиновая фракция, выкипающая до 50 °С (петролейный эфир).
2. Бензол.
3. Хлороформ.
4. Спиртобензольная смесь в соотношении 1 : 1
5. Силикагель марки КСК, прокаленный в муфеле.

Методика определения

Навеску¹ от 1 до 5 г обрабатывают 40-кратным объемом бензина, выкипающего до 50 °С. Раствор оставляют стоять в темном месте в течение 24 ч, после чего отфильтровывают выпавшие асфальтены через бумажный фильтр.² Фильтр с осадком асфальтенов в виде бумажного патрона загружают в аппарат Сокслета и экстрагируют бензином до 50 °С для отмывки масел. Отмывку, которая продолжается 6-10 ч, ведут до бесцветного раствора в сифоне аппарата Сокслета или проверяют по свечению растворителя под люминесцентной лампой. Затем колбу отсоединяют от аппарата Сокслета, фильтр с осадком продувают резиновой грушей и аппарат заливают хлороформом для растворения асфальтенов. Экстракцию ведут до тех пор, пока в сифоне раствор не будет бесцветным.

¹ Для высокосмолистых нефтей навеску берут 1-3 г, для малосмолистых - 5 г и выше

² Бумажные фильтры и вату предварительно экстрагируют в аппарате Сокслета хлороформом для извлечения жировых веществ

Растворитель отгоняют на водяной бане, а асфальтены переносят в тарированный стаканчик и сушат при 80°C в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. После этого производят расчет содержания асфальтенов. Экстракт после промывки асфальтенов присоединяют к основному фильтрату, полученному при фильтровании асфальтенов, и насыпают туда силикагель в виде крупных зерен до обесцвечивания раствора. Колбу с раствором и силикагелем держат в темноте около двух дней, до тех пор пока все смолы не будут сорбированы силикагелем.

После того как раствор над силикагелем обесцветится, силикагель переводят в аппарат Сокслета (насыпкой) и экстрагируют бензином, выкипающим до 50°C . Периодически раствор меняют. Экстракцию ведут до тех пор, пока свежая порция бензина в колбе аппарата не будет окрашиваться после 6 ч работы. Дополнительно конец экстракции проверяют по свечению растворителя под люминесцентной лампой. Длительность экстракции бензином примерно 20 дней. Затем отгоняют бензин на водяной бане из колбы с дефлегматором.

Остатки растворителя отгоняют в токе азота. Скорость подачи азота 0,25-0,5мл/мин. Температура водяной бани должна быть не выше 80°C . После отгона всего растворителя температуру бани повышают до 100°C и содержимое пробирки доводят до постоянного веса. Взвешивание пробирки, в которой отгоняют растворитель, производят через каждые 5 мин. Полученный продукт представляет собой так называемые маркуссоновские масла.

После отделения масел приступают к выделению смол. Для этого отсоединяют колбу от аппарата Сокслета, силикагель продувают резиновой грушей и аппарат заливают бензолом. Далее ведут экстракцию бензолом до обесцвечивания последнего в сифоне аппарата. От полученного раствора отгоняют бензол из колбы с дефлегматором; бензольные смолы переводят в тарированный стаканчик и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70°C до постоянного веса. По разности опреде-

ляют выход «бензольных» смол.

Затем аппарат Сокслета заливают спиртобензольной смесью и экстракцию ведут до полного обесцвечивания силикагеля. Спирто-бензол отгоняют из колбы с дефлегматором, смолы переносят в тарированный стакан и сушат при 70 °С в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса. При этом получают спиртобензольные смолы. Однако если нужно определить общее количество смол, то аппарат Сокслета сразу же после выделения масел заливают спирто-бензолом и ведут экстракцию, как указано выше.

Процентное содержание масел в нефти рассчитывают по разности:

$$100 - (\text{Асфальтены} + \text{Смолы}),$$

так как при сушке масел теряются легкие части нефти. В случае необходимости в маркуссоновских маслах определяют общее содержание парафина в нефти.

Хроматографический метод определения смол

В основу метода положено хроматографическое разделение, обеспечивающее по сравнению с другими известными методами наиболее четкое отделение смолисто-асфальтовых веществ от углеводородной части нефти.

В условиях горячей экстракции значительная часть низкомолекулярных смол переходит в масла. При адсорбционном методе такой переход происходит в меньшей мере и масла получаются более чистыми. Это обстоятельство необходимо учитывать особенно при анализе малосмолистых нефтей, включающих в основном низкомолекулярные смолы. Кроме того, адсорбционный метод позволяет производить определение смолистых компонентов значительно быстрее, чем анализ по Маркуссону-Саханову.

Сорбент и растворители

1. Силикагель марки АСК крупностью зерен 0,2-0,5 мм Воскресенского химического комбината (ГОСТ 3956-54).

2. Бензиновая фракция, выкипающая до 50 °С и в пределах 60-80 °С.

3. Бензол (или хлороформ).

4. Спиртобензольная смесь в отношении 1:1 по объему.

Аппаратура

Для выделения смолисто-асфальтовых веществ применяется следующая аппаратура.

1. Адсорбционная стеклянная колонка высотой 1200 мм, с внутренним диаметром 25 мм, имеющая наверху резервуар 1, емкостью 800 мл (рис. 3). На шлифе к резервуару присоединена воронка 2. В нижней части колонки имеется кран 3 для регулирования скорости ввода в сорбент исследуемой нефти и скорости десорбции.

2. Приемники 4 - набор эрленмейеровских колб емкостью 500 мл для приема выходящих при десорбции из колонки растворов углеводородных фракций и смолисто-асфальтовых веществ.

3. Круглодонные колбы емкостью 150 мл для отгона растворителей из растворов углеводородной части и смолисто-асфальтовых веществ.

4. Дефлегматоры елочные высотой 200 мм, диаметром 18 мм, соединенные с круглодонными колбами на шлифе или корковой пробке.

5. Холодильник.

6. Баллон с углекислотой или азотом, оборудованный редукционным вентилем и манометром.

7. Электрическая плитка закрытого типа.

8. Водяная баня.

9. Штатив для крепления адсорбционной колонки.

10. Вакуум-сушильный шкаф типа ВШ-0035 М

Методика определения

Последовательность исследования образца нефти на содержание асфальтенов, смол и парафина иллюстрируется схемой, представленной на рис. 4

Навеску нефти³ обрабатывают 40-кратным по объему количеством

³ Навеску нефти берут с учетом содержания бензиновых фракций в нефти (после

бензина, выкипающего до 50 °С. Раствор оставляют стоять в темном месте в течение 24 ч и затем отфильтровывают асфальтены через бумажный фильтр. Дальнейшее определение асфальтенов проводят так, как это делается при систематическом анализе по Маркуссону — Саханову. Экстракт после промывки асфальтенов присоединяют к основному фильтрату, полученному при фильтровании бензинового раствора навески нефти. Растворитель отгоняют из колбы с дефлегматором на водяной бане, затем производят отбензинивание нефти до 200 °С на колбонагревателе из колбы Энглера (ГОСТ 2177-59). Выход остатка определяется в граммах.

В адсорбционную колонку насыпают 100 г силикагеля⁴, просушенного при 150 °С в течение 8 ч. Весовое отношение отбензиненной нефти к силикагелю берется 1:16. Для высокосмолистых нефтей отношение должно составлять 1:20 или 1:30. Силикагель уплотняют постукиванием деревянной палочкой, а затем пропитывают его растворителем (фракция бензина 60-80 °С), взятым в количестве примерно 200-250 мл.

проведения анализа фракционного состава).

⁴ Указанные количества силикагеля и растворителя даны для навески отбензиненной нефти 5-6 г

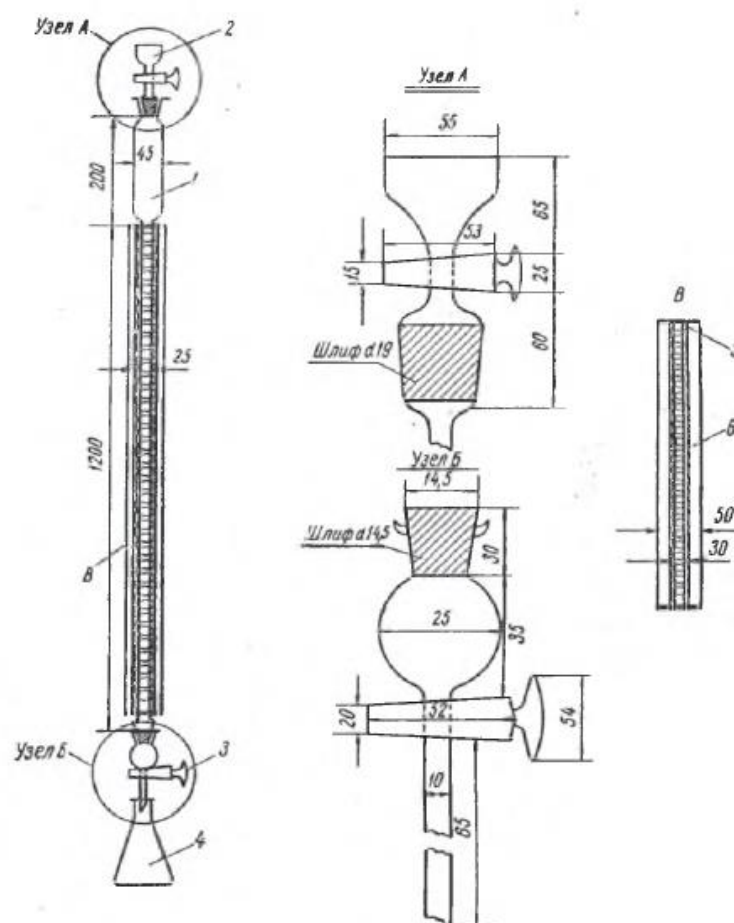


Рис. 18. Адсорбционная колонка для хроматографического разделения смолисто-асфальтовых веществ: 1 - колонка с резервуаром; 2 - воронка со шлифом; 3 - кран для регулирования скорости десорбции; 4 - приемники; В - рубашка обогрева: 5 - асбестовая пробка; 6 - воздушная прокладка

В случае высокопарафинистых нефтей применяют колонку с обогревом до 35°C . Колонку вставляют в муфту, состоящую из двух трубок диаметром 30 и 50 мм. На внутреннюю трубку муфты наматывается спираль из нихромовой проволоки диаметром 0,4 мм, длиной приблизительно 13 м. Между трубкой и спиралью во избежание сползания последней прокладывают асбестовый шнур. После того как растворитель полностью впитается в силикагель, в резервуар заливают разбавленный этим же растворителем в отношении 1:3 исследуемый образец отбензиненной нефти. Скорость ввода раствора нефти в сорбент не должна превышать 100-120 мл/ч. Это обеспе-

чивается регулированием скорости отбора снизу адсорбционной колонки растворителя, которым был пропитан сорбент.

К десорбции смолистых веществ приступают не ранее чем через 8 ч после того, как исходный продукт полностью впитается в силикагель.

Для десорбции в резервуар адсорбционной колонки заливают десорбент (смесь 15% бензола и 85% бензиновой фракции 60-80 °С) в количестве 750 мл и одновременно снизу адсорбционной колонки начинают отбор раствора углеводородной части. Скорость десорбции 300-400 мл/ч. Для десорбции смолистых веществ из силикагеля в резервуар адсорбционной колонки заливают 200-250 мл спирто-бензольной смеси (1:1)⁵. Скорость отбора раствора смолистых веществ составляет также 300-400 мл/ч и регулируется краном.

Чтобы выделить углеводороды, десорбированные из силикагеля, раствор их переносят в круглодонную колбу с дефлегматором и на водяной бане при 70-80 °С отгоняют растворитель.

Для повышения скорости отгонки растворителя и удаления его следов в колбу через трубку дефлегматора, доходящего до дна, подается инертный газ (азот). Выделенные углеводороды взвешивают и устанавливают их выход. В случае необходимости в них определяют содержание парафина.

Из раствора, содержащего силикагелевые смолы, растворитель отгоняют из колбы с дефлегматором на водяной бане. Смолы переводят в тарированный стаканчик и сушат до постоянного веса в вакуум-сушильном шкафу при температуре 70 °С.

⁵ В случае необходимости разделения смол на бензольные и спиртобензольные в резервуар колонки заливают 400-450 мл бензола, а затем 200-250 мл спирто-бензола.

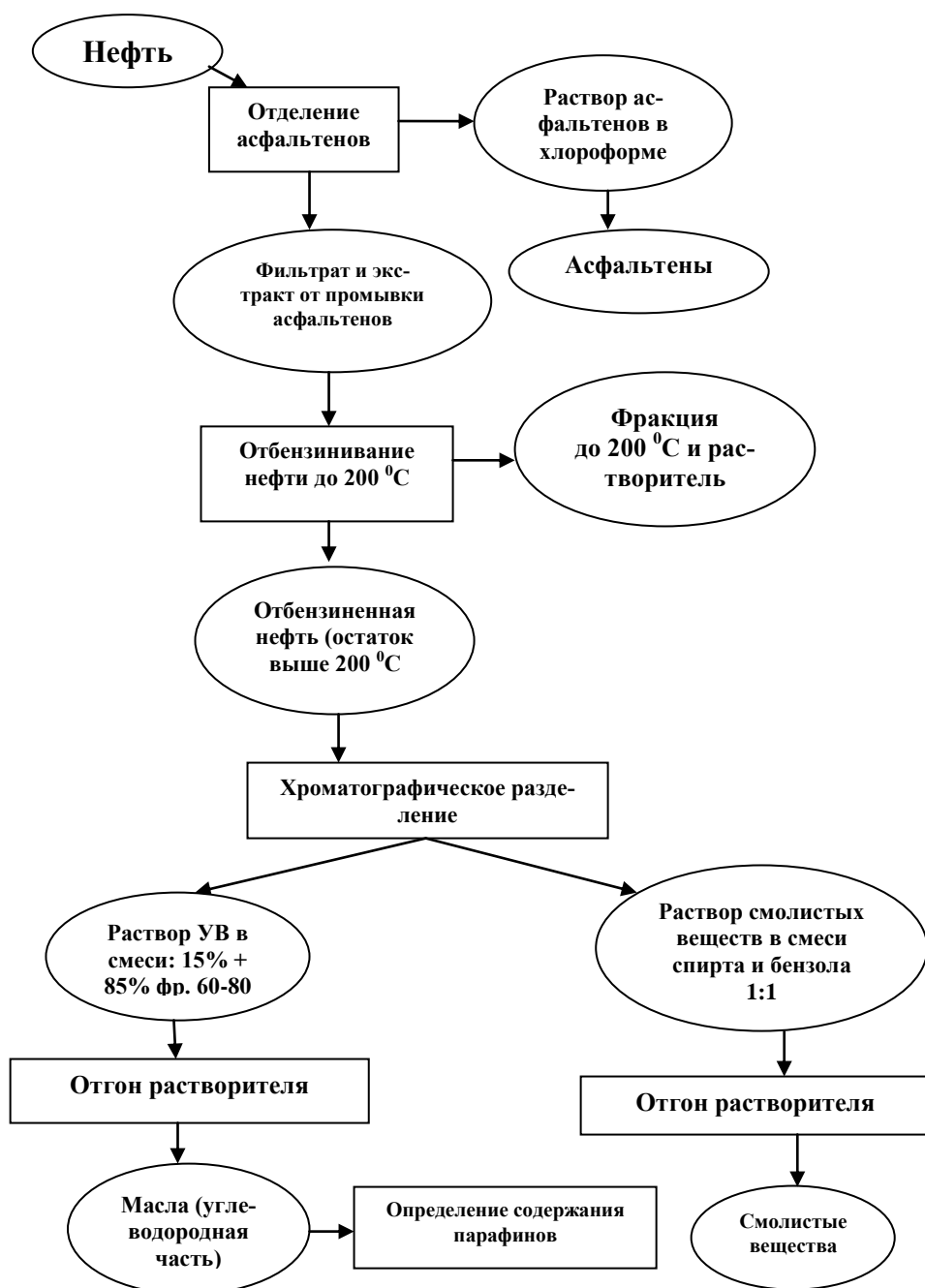


Рис. 19. Схема определения содержания смолисто-асфальтовых веществ в нефтях

Порядок расчета

Содержание смолистых веществ в нефти рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{B \times 100}{a} \quad (26)$$

где X - содержание смолистых веществ в нефти, %; B - вес смолистого

остатка, г; а — навеска нефти (первоначальная), г.

Допустимые расхождения между двумя параллельными определениями: при содержании смолистых веществ свыше 10 % - не более 5 % от величины меньшего результата, а при содержании смолистых веществ до 10 % - не более 10 % от величины меньшего результата.

Литература

1. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / Всесоюзный научно-исследовательский по переработке нефти (ВНИИ НП), М.: 1984 г.

2. Руководство по анализу нефтей / под ред. А.И. Богомолова и Л.И. Хотынцевой, Л.: Изд. «Недра», 1966 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

Определение зольности нефти и нефтепродуктов

Зольность — массовая доля золы, содержание в процентах негорючего (на безводную массу) остатка, который создаётся из минеральных примесей топлива при его полном сгорании.

В состав нефти входят многие металлы, в том числе щелочные и щелочноземельные (Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg), металлы подгруппы меди (Cu, Ag, Au), подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg), подгруппы бора (B, Al, Ga, In, Tl), подгруппы ванадия (V, Nb, Ta), многие металлы переменной валентности (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn и др.), а также типичные неметаллы (Si, P, As, Cl, Br, I) и др.

В нефтях обнаружено более 60 микроэлементов, их концентрация обычно достигает следующих значений, % (табл. 13)

Таблица 13

Содержание микроэлементов

Элементы	Концентрация, %
V, Na	10^{-1}
Fe, Ca, Al, Ni, Cl	10^{-2}
K, Mg, Si, Cr, Mo, Hg, Co, Zn, P, Br	10^{-3}
Ba, Sr, Mn, Cu, Rb, Ga, Se, As, Ag, I	10^{-4}
Ge, Sb, In, U	10^{-5}
Pb, Sc, La, Eu	10^{-6}
Be, Ti, Sn, Au	10^{-7}

Ванадий и никель содержатся в нефтях в наибольшей концентрации и практически полностью они сконцентрированы в смолисто-асфальтеновой части нефти, т.е. во фракциях, выкипающих при температуре выше 350 °С.

Наблюдается симбатная зависимость между содержанием в нефтях ванадия и серы, никеля и азота.

Принято считать, что элементы, содержащиеся в микроколичествах в нефти могут находиться в ней в виде мелкодисперсных водных растворов солей, тонкодисперсных взвесей минеральных пород, а также в виде химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений. Последние подразделяют на:

- 1) элементарноорганические соединения, т. е. содержащие связь углерод-элемент;
- 2) соли металлов, замещающих протон в кислотных функциональных группах;
- 3) хелаты, т.е. внутримолекулярные комплексы металлов;
- 4) комплексы нескольких однородных или смешанных лигандов;
- 5) комплексы с гетероатомами или с полиароматическими системами асфальтеновых структур.

Наличие элементарноорганических соединений в нефти строго не доказано, однако есть косвенные данные о присутствии в нефтях соединений свинца, олова, мышьяка, сурьмы, ртути, германия, таллия, а также кремния, фосфора, селена, теллура и галогенов. Эти соединения встречаются как в дистиллятных фракциях, так и в тяжелых остатках.

Существование солей металлов также строго не доказано, особенно в виде индивидуальных соединений. Наиболее вероятным считают образование солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые в значительных концентрациях находятся в пластовых водах. Возможен обмен катионами между минеральными солями этих металлов и нефтяными кислотами. Имеются предположения, что соли с более сложными полифункциональными кислотами смолисто-асфальтеновой части нефти могут образовывать железо, молибден, марганец и др. Однако отсутствие корреляции между кислотной функцией нефтей и концентрацией металлов не позволяет объяснить механизм образования солей.

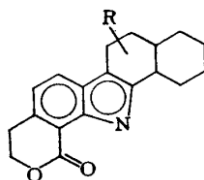
Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов ванадия (VO^{2+}) и никеля. Остается невыясненным, почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины. Кроме порфириновых в нефтях обнаружены псевдопорфириновые и другие более сложные внутримолекулярные комплексы. Псевдопорфиринами называют соединения, в которых нарушено строение порфириновой структуры либо частичным гидрированием входящих в нее циклов, либо, наоборот, конденсацией с порфириновой структурой дополнительных ароматических колец.

Более сложные внутримолекулярные комплексы встречаются в смолах и асфальтенах, где помимо азота в комплексообразовании принимают участие атомы кислорода и серы в различном сочетании этих атомов (4N, 2N2O, 1S3O, 4S, 3S1N, 2S2N), например:



Эти структуры гипотетичны, о возможности их существования свидетельствуют легкое кислотное деметаллирование и характерные спектры ЭПР. Кроме ванадия и никеля такие комплексы могут образовывать медь, свинец, молибден и другие металлы.

В последнее время экстракцией диметилформамидом из смол были выделены фракции, образующие комплексы с железом, марганцем, кобальтом, медью и др. Им приписывают следующую гипотетическую формулу:



Благодаря такому расположению атомов азота в пиррольном кольце и карбонильного атома кислорода лактонной группы молекулы этих соединений обладают свойствами хелатов.

Полилигандные комплексы во многом аналогичны хелатным соединениям. Они устойчивы к кислотному гидролизу и в основном содержатся в смолистой части нефти. Однако все эти соединения имеют относительно большие и сложные по конфигурации молекулы, поэтому маловероятно образование полилигандных комплексов из-за пространственного затруднения.

Комплексы, образуемые металлами с асфальтенами, во многом подобны только что рассмотренным комплексам со смолами.

Недостаточные сведения о структуре и строении асфальтенов и их многообразие не позволяют пока с уверенностью говорить о строении таких комплексов. Поэтому ограничиваются констатацией установленных общих закономерностей:

- концентрация большинства микроэлементов возрастает с увеличением молекулярной массы асфальтенов;
- фракции асфальтенов, обогащенные микроэлементами, всегда имеют повышенное содержание азота, серы и кислорода;
- фракции асфальтенов с большей степенью ароматичности богаче микроэлементами.

Предполагают, что атомы металлов создают комплексные соединения с гетероатомами асфальтенов по донорно-акцепторному типу. В этом случае комплексы могут образовываться по периферии фрагментов асфальтеновой слоисто-блочной структуры. Однако не отрицается и проникание атомов металлов между слоями этой структуры (образование особо прочных комплексов). На основании гель-хроматографических исследований считают, что Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hg внедрены в межплоскостные пустоты слоисто-блочной частицы асфальтенов. Интересен тот факт, что микроэлементы никогда не насыщают полностью центры асфальтенов, способные к комплексообразованию. Многочисленными исследованиями установлено, что асфальтены способны извлекать дополнительное количество металлов как из водных, так и из органических сред. Причины неполной реализации

как комплексообразующих свойств смолисто-асфальтеновых компонентов нефти, так и катионного обмена нефтяными кислотами пока не находят объяснения и нуждаются в дальнейших исследованиях.

До недавнего времени содержание и состав микроэлементов нефти определяли почти исключительно спектральным анализом золы. Этот метод может внести значительные искажения, особенно когда при озолении образуются летучие соединения. Например, ранее считали, что содержание бора не превышает 0,3 % на золу, однако при озолении в герметичных сосудах оказалось, что его количество значительно выше, порядка 10^{-3} на нефть, т. е. такое же, как многих других элементов.

Характерной особенностью нефти является то, что в ней ванадий и никель встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в сернистых нефтях превалирует ванадий, а в малосернистых нефтях (с большим содержанием азота) — никель. Наиболее изученными соединениями этих металлов являются порфириновые комплексы. В зависимости от летучести порфириновых комплексов эти металлы могут быть обнаружены в дистиллятных фракциях, но, как правило, концентрируются в смолистых (никель-порфирины) и асфальтеновых (ванадил-порфирины) фракциях нефти. Следует отметить, что в порфириновых комплексах связано от 4 до 20 % ванадия и никеля, находящихся в нефти, остальное количество обнаружено в других, более сложных комплексных соединениях, которые пока не идентифицированы.

Несмотря на малое содержание в нефти, микроэлементы значительно влияют на процессы ее переработки и дальнейшее использование нефтепродуктов. Большинство элементов, находящихся в нефти в микроколичествах, являются катализаторными ядами, быстро дезактивирующими промышленные катализаторы нефтепереработки. Поэтому для правильной организации технологического процесса и выбора типа катализатора необходимо знать состав и количество микроэлементов. Большая часть их концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, поэтому при сжигании

мазатов образующийся оксид ванадия сильно корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на сернистом мазуте, могут выбрасывать в атмосферу вместе с дымом до тысячи килограммов V_2O_5 в сутки. С другой стороны, золы этих ТЭЦ значительно богаче по содержанию ванадия, чем многие промышленные руды. В настоящее время уже работают установки по извлечению V_2O_5 из золы ТЭЦ.

Битум является перспективным сырьём для получения ванадия. Массовая доля его в природных битумах Татарстана изменяется в пределах 0,007-0,090 %, т.е. 70-900 г/т.

Сведения о составе и количестве микроэлементов нефти необходимы и геологам для решения вопросов о происхождении нефти, для оконтуривания районов ее залегания, изучения вопросов миграции и аккумуляции нефти.

Определение зольности нефти и нефтепродуктов проводят по ГОСТ 1461-75. Сущность метода заключается в сжигании массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании твердого остатка до постоянной массы.

Аппаратура, реактивы, материалы: чаши, тигли, электрическая плитка (или колбонагреватель), электропечь, эксикатор, щипцы тигельные, термометр, фильтры обеззоленные, асбест, весы, разбавленная соляная кислота (соотношение соляная кислота : вода – 1:4), 10%-ный водный раствор аммония азотнокислого, дистиллированная вода, толуол, спирт изопропиловый.

Подготовка к испытанию:

а) в стакан помещают тигли (чаши) и заливают их разбавленной соляной кислотой, кипятят в течение нескольких минут, затем тигли ополаскивают дистиллированной водой и прокаливают в электропечи при $(775 \pm 25) ^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, затем охлаждают в течение 5 мин на воздухе и переносят в эксикатор, не содержащий осушающего вещества. При испытании

продукта, содержащего свинец, прокаливание ведут при температуре $(550 \pm 25) ^\circ\text{C}$.

После охлаждения в эксикаторе в течение 30 мин тигель взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями (доведение до постоянной массы) не более 0,0004 г.

б) пробу испытуемого нефтепродукта хорошо перемешивают в течение 5 мин в сосуде, заполненном не более чем на $\frac{3}{4}$ вместимости. Нефтепродукты, вязкость которых при температуре $50 ^\circ\text{C}$ более $60 \text{ мм}^2/\text{с}$ (60 сСт), предварительно нагревают до $50 - 60 ^\circ\text{C}$.

При испытании пластичных смазок с поверхности испытуемой смазки шпателем снимают и отбрасывают верхний слой, затем в нескольких местах (не менее трех) берут пробы примерно в равных количествах, не вблизи стенок сосуда. Пробы соединяют и тщательно перемешивают до однородности.

Проведение испытания:

В тигель (или чашу), подготовленный по пункту б) помещают обеззоленный фильтр так, чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам тигля.

Тигель с фильтром взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и берут в него массу испытуемого нефтепродукта, поставляемого по договорно-правовым отношениям, в соответствии с табл. 14, а для народного хозяйства - табл. 15.

Таблица 14

Масса пробы, поставляемого по договорно-правовым отношениям

Зольность, %	Масса пробы, г	Погрешность взвешивания, г
До 0,02	100	0,1
Св. 0,02 до 0,1	20	0,1
0,1 < x < 0,5	10	0,05
0,5 < x < 2,0	5	0,02
< 2,0	1	0,005

Таблица 15

Масса пробы, поставляемого для народного хозяйства

Зольность, %	Масса пробы, г	Погрешность взвешивания, г
До 0,02	100±5	0,01
Св. 0,02 до 0,1	20±2	0,01
0,1 < x < 0,5	10±1	0,01
0,5 < x < 2,0	5±0,5	0,01
< 2,0	1±0,1	0,0002

Второй обеззоленный фильтр складывают вдвое и сворачивают в виде конуса. Верхнюю часть конуса на расстоянии 5 - 10 мм от верха отрезают ножницами и помещают в тигель. Свернутый в виде конуса фильтр (фитиль) опускают в тигель с нефтепродуктом основанием вниз так, чтобы он стоял устойчиво, закрывая большую часть поверхности нефтепродукта.

Высоковязкие нефтепродукты и пластичные смазки перед опусканием фитиля расплавляют.

Если в технических требованиях на нефтепродукты предусмотрено выпаривание, то испытуемый нефтепродукт помещают в тигель без фильтров.

При испытании нефтепродуктов, содержащих воду, тигель с нефтепродуктом и фитилем устанавливают на электроплитку и нагревают в течение 10 - 30 мин при температуре не выше 120°C до прекращения легкого вспенивания на поверхности нефтепродукта и пропитки фитиля нефтепродуктом в такой степени, чтобы его можно было поджечь. Температуру во время обезвоживания измеряют при помощи термометра, опущенного в тигель с нефтепродуктом (рисунок 20), не содержащим воду и имеющим температуру вспышки выше 250°C .

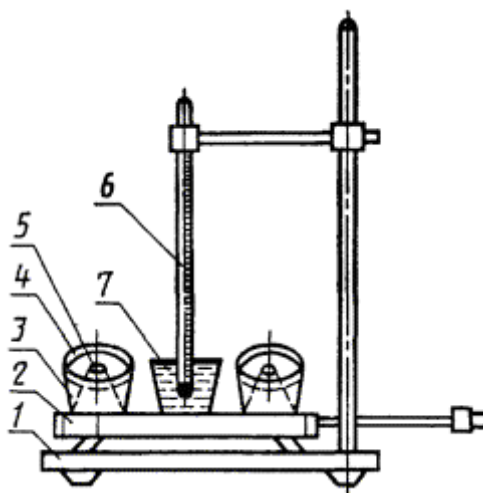


Рис. 20. Общий вид установки для обезвоживания нефтепродукта:

1 - штатив лабораторный; 2 - плитка электрическая; 3 - тигель фарфоровый; 4 - фильтр бумажный, плотно прилегающий к стенкам тигля; 5 - корпус из бумажного фильтра (фитиль); 6 - термометр ртутный; 7 – масло

После того, как фильтр пропитается испытуемым нефтепродуктом, его поджигают. Высоковязкие и парафинистые нефтепродукты, масла с присадками и консистентные смазки одновременно с сжиганием подогревают на электроплитке.

Тигель с нефтепродуктом, в котором предусмотрено выпаривание, ставят на электроплитку и нагревают.

Выпаривание или сжигание нефтепродукта проводят до получения сухого углистого остатка. Во время выпаривания и в начале сжигания подогрев регулируют так, чтобы нефтепродукт не выплескивался и не вытекал из тигля. При горении пламя должно быть ровным и спокойным. В испытуемый продукт, склонный к пенообразованию, перед нагреванием добавляют 1-2 см³ изопропилового спирта. Если пенообразование продолжается, к продукту добавляют 10 см³ смеси равных объемов толуола и изопропилового спирта, перемешивают. В смесь вводят несколько полос беззольного фильтра и поджигают их. При сгорании удаляется большая часть воды.

При перетекании анализируемого продукта через края тигля испытание повторяют.

Допускается проводить испытание без фильтра.

Тигель с углистым остатком переносят в электропечь, нагретую не выше 300 °С, постепенно нагревают до (775 ± 25) °С и выдерживают при этой температуре до полного озоления остатка.

Если углистый остаток озолается медленно или после озоления наблюдается наличие углистых частиц, остаток в тигле охлаждают и обрабатывают несколькими каплями раствора азотнокислого аммония, затем осторожно выпаривают и продолжают прокаливание. Допускается помещать тигли в электропечь, нагретую до (550 ± 25) °С или (775 ± 25) °С, и выдерживать углистый остаток при этой температуре до полного озоления остатка.

После озоления тигель вынимают из электропечи, переносят на асбест или треугольную подставку из хромоникелевой проволоки или из фарфоровых трубок на стальном каркасе и охлаждают в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе в течение 30 мин, взвешивают и снова переносят в муфель или тигельную печь на 30 мин.

Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до получения постоянной массы по пункту б).

Обработка результатов:

Зольность испытуемого продукта (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (27)$$

где m - масса испытуемого продукта, г;

m₁ - масса золы, г;

m₂ - масса золы двух бумажных фильтров (масса золы фильтра указана на упаковке фильтра), г.

Примечание. При выпаривании m₂ не учитывают.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Записывают результат с точностью 0,001 % для образцов с зольностью до 0,2 % и с точностью 0,01 % - для образцов с зольностью свыше 0,2 %.

Литература

ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

Определение температур вспышки и воспламенения в открытом тигле

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси. Для температуры вспышки характерно то, что пламя сейчас же гаснет. Если повышать температуру жидкости далее, то при определенной температуре при поднесении огня пары загорятся вновь и уже не будут гаснуть в течении определенного времени, т.е. концентрация горючих паров такова, что даже при избытке воздуха горение поддерживается. Эта температура называется уже температурой воспламенения. Определяют температуру воспламенения прибором с открытым тиглем, и по своему значению она на десятки градусов выше температуры вспышки в открытом тигле.

Температурой самовоспламенения называют такую температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня. Эта температура на сотни градусов выше температур вспышки и воспламенения.

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения:

$$T_{\text{всп}} = 0,736 \times T_{\text{кип}} \quad (28)$$

где $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{кип}}$ выражаются в Кельвинах [K].

Чем легче нефтяная фракция (т.е. меньше её температура кипения), тем ниже её температура вспышки. Даже небольшие примеси легколетучих компонентов, например в маслах, существенно снижают их $T_{\text{всп}}$.

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0 °С. Например, $T_{\text{всп}}$ усть-балыкской и самотлорской нефтей равна соответственно минус 30 °С и ниже минус 35 °С.

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К первому типу относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61°C в закрытом тигле (не более 66°C в открытом тигле). Ко второму - нефтепродукты с температурой вспышки более 61°C в закрытом тигле (более 66°C в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле минус 50°C , авиационный – минус 30°C . В зависимости от сортности, топлива для реактивных двигателей должны иметь $T_{\text{всп}}$ не ниже $28-60^{\circ}\text{C}$, а топлива для быстроходных дизелей $35-61^{\circ}\text{C}$.

Температура самовоспламенения зависит не от испаряемости, а от химического состава нефтяной фракции. Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды, наименьшей – парафиновые. Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения, так как последняя зависит от окислительной способности. С повышением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает, и они вступают в реакцию окисления (горение) при более низкой температуре.

Температура самовоспламенения характеризует также пожароопасные свойства нефтепродуктов при их внезапном контакте с воздухом (утечки из трубопроводов, задвижек и пр.).

Цель работы

Сущность метода определения температуры вспышки в открытом тигле заключается в нагревании пробы нефтепродукта в открытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдет вспышка паров нефтепродукта над его поверхностью от зажигательного устройства (температура вспышки) и пока при дальнейшем нагревании не произойдет загорание продукта с продолжительностью горения не менее 5 с (температура воспламенения).

Аппаратура, реактивы и материалы

- автоматический аппарат для определения температуры вспышки в открытом тигле типа ТВО-ЛАБ-11, конструкция которого представлена на рисунке 1.

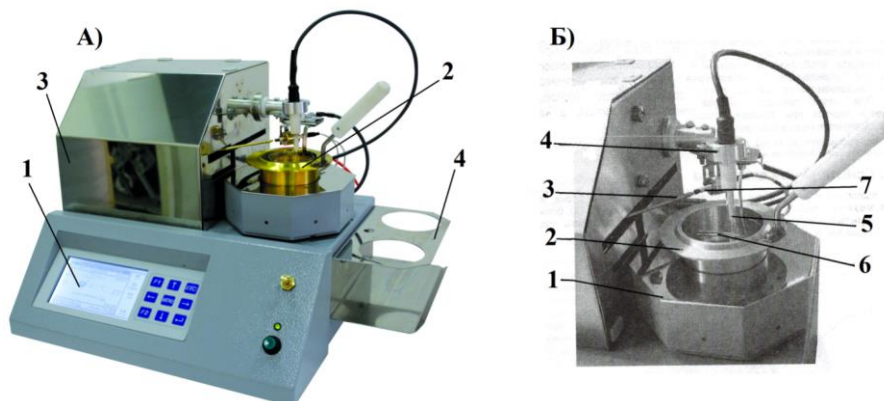


Рис. 21. Аппарат ТВО-ЛАБ-11:

А) Общий вид: 1 – панель управления; 2 – испытательный модуль; 3 – блок приводов, закрытый кожухом из нержавеющей стали; 4 – подставка под тигель.

Б) Испытательный модуль: 1 – нагреватель; 2 – тигель; 3 – газовая горелка; 4 – узел датчиков; 5 – датчик температуры; 6 – детектор вспышки; 7 – спираль для поджига горелки

ВНИМАНИЕ! При работе оборудования некоторые части сильно нагреваются. Не прикасайтесь к нагретым частям прибора!

- термометр;
- бензин-растворитель с пределами выкипания от 50 до 170 °С или нефрас С50/170 по ГОСТ 8505;
- секундомер;
- барометр;
- осушающие реагенты (обезвоженные): натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166 или натрий сернокислый технический по ГОСТ 6318, или кальций хлористый технический по ГОСТ 450, или натрий хлористый по ГОСТ 4233;

- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;
- вода дистиллированная.

МЕТОД КЛИВЛЕНДА

Подготовка к испытанию

Пробу тщательно и осторожно перемешивают. Пробы твердых нефтепродуктов предварительно расплавляют. Температура пробы после нагревания должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки не менее чем на 56 °С.

Испытуемый нефтепродукт, содержащий воду, сушат встряхиванием с одним из осушающих реагентов при комнатной температуре. Нефтепродукты с температурой вспышки до 100 °С сушат при температуре не выше 20 °С. Вязкие нефтепродукты (вязкость при 100 °С свыше 16,5 мм²/с) сушат при температуре не более 80 °С. Затем пробы фильтруют и декантируют.

Перед испытанием тигель промывают растворителем. Затем тигель промывают холодной дистиллированной водой и высушивают на открытом пламени или горячей электроплитке. Тигель охлаждают до температуры не менее чем на 56 °С ниже предполагаемой температуры вспышки и помещают его в аппарат.

В тигель помещают термометр в строго вертикальном положении так, чтобы нижний конец термометра находился на расстоянии 6 мм от дна тигля и на равном расстоянии от центра и от стенок тигля.

Проведение испытания

Тигель заполняют нефтепродуктом так, чтобы верхний мениск точно совпадал с меткой. Удаляют пузырьки воздуха с поверхности пробы. Не допускается смачивание стенок тигля выше уровня жидкости.

Тигель с пробой нагревают пламенем газовой горелки или при помощи электрообогрева сначала со скоростью 14-17 °С в минуту. Когда температура пробы будет приблизительно на 56 °С ниже предполагаемой температуры вспышки, скорость подогрева регулируют так, чтобы последние 28

$^{\circ}\text{C}$ перед температурой вспышки нефтепродукт нагревался со скоростью 5-6 $^{\circ}\text{C}$ в минуту.

Зажигают пламя зажигательного устройства и регулируют его таким образом, чтобы размер диаметра пламени был примерно 4 мм (его сравнивают с шариком-шаблоном, смонтированным в аппарат).

Начиная с температуры не менее чем на 28 $^{\circ}\text{C}$ ниже температуры вспышки, каждый раз применяют зажигательное устройство при повышении температуры пробы на 2 $^{\circ}\text{C}$. Пламя зажигательного устройства перемещают в горизонтальном направлении, не останавливаясь над краем тигля, и проводят им над центром в одном направлении в течение 1 с. При последующем повышении температуры перемещают пламя зажигания в обратном направлении.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью испытуемого нефтепродукта.

В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2 $^{\circ}\text{C}$.

Голубой круг, который иногда образуется вокруг пламени зажигания, во внимание не принимают.

Для определения температуры воспламенения продолжают нагрев пробы со скоростью 5-6 $^{\circ}\text{C}$ в минуту и повторяют испытание пламенем зажигательного приспособления через каждые 2 $^{\circ}\text{C}$ подъема температуры нефтепродукта.

За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который испытуемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени зажигательного приспособления загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

Обработка результатов

Если барометрическое давление во время испытания ниже чем 95,3 кПа (715 мм.рт.ст.), то необходимо к полученным значениям температуры

вспышки и температуры воспламенения ввести соответствующие поправки по таблице 16.

Таблица 16

Поправки к температурам вспышки и воспламенения в зависимости от барометрического давления

Барометрическое давление, кПа (мм.рт.ст.)	Поправка, °С
от 95,3 до 88,7 (от 715 до 665)	+2
от 88,6 до 81,3 (от 664 до 610)	+4
от 81,2 до 73,3 (от 609 до 550)	+6

Литература

1. ГОСТ 4333-87 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

Определение температуры вспышки в закрытом тигле

Цель работы: определение температуры вспышки в закрытом тигле заключается в нагревании пробы нефтепродукта в открытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдёт вспышка паров нефтепродукта над его поверхностью от зажигательного устройства (температура вспышки)

Аппаратура, реактив и материалы:

- автоматический аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле типа ТВЗ-ЛАБ-11, конструкция которого представлена на рисунке 1.

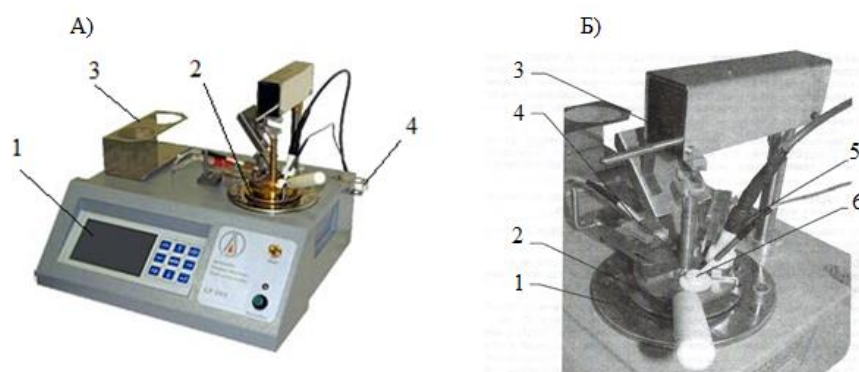


Рис. 22. Аппарат ТВЗ-ЛАБ-11.

А) Общий вид: 1 – панель управления; 2 – испытательный модуль; 3 – подставка под тигель; 4 – держатель для датчиков.

Б) Испытательный модуль: 1 – нагреватель; 2 – тигель; 3 – перемешивающее устройство; 4 – узел поджига; 5 – датчик температуры; 6 – детектор вспышки.

ВНИМАНИЕ! При работе оборудования некоторые части сильно нагреваются. Не прикасайтесь к нагретым частям прибора!

- термометр;

- растворители (нефрасы С2-80/120, С3-80/120 по НТД, С-50/170 по ГОСТ 8505 или бензин прямой перегонки, не содержащий присадок;
- секундомер;
- барометр;
- кальций хлористый гранулированный или натрий хлористый по ГОСТ 4233, или натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166;
- бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;
- смесь охлаждающая или камера холодильная.

Подготовка к испытанию

1. Испытуемый образец продукта перед испытанием перемешивают в течение 5 минут встряхивая в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее вместимости. Образцы продуктов, имеющих температуру вспышки ниже 50⁰С, охлаждают до температуры, которая не менее чем на 17⁰С ниже предполагаемой температуры вспышки.

2. Образцы очень вязких и твердых продуктов перед испытанием нагревают до достаточной текучести, но не выше температуры, которая на 17⁰С ниже предполагаемой температуры вспышки.

3. Образцы нефтепродуктов, содержащие воду в количестве более 0,05 %, обезвоживают обработкой их свежeproкаленными и охлажденными хлористым натрием, хлористым кальцием или сернокислым натрием, или фильтрованием через фильтровальную бумагу, после этого на испытание берут верхний слой.

При необходимости (в случае содержания в образце воды) допускается непродолжительный нагрев образца, но не выше температуры, которая на 17⁰С ниже предполагаемой температуры вспышки.

Если предполагается, что образец нефтепродукта содержит летучие компоненты, то пункты 2 и 3 исключают и на испытание берут верхний слой.

Тигель и крышку прибора промывают растворителем, высушивают, удаляя все следы растворителя, и охлаждают до температуры не менее чем на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки.

При испытании продуктов с температурой вспышки до 50 °С нагревательную ванну охлаждают до температуры окружающей среды. Тигель должен иметь температуру образца, подготовленного по пункту 1.

Испытуемый продукт наливают в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки. Тигель закрывают крышкой, устанавливают в нагревательную ванну, вставляют термометр и зажигают зажигательную лампочку, регулируя пламя так, чтобы форма его была близкой к шару диаметром 3-4 мм.

Проведение испытания

Сущность метода определения температуры вспышки в закрытом тигле заключается в определении самой низкой температуры горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная вспыхивать в воздухе от источника горения. Для этого испытуемый продукт нагревается в закрытом тигле с постоянной скоростью при непрерывном перемешивании и испытывается на вспышку через определенные интервалы температур.

Испытание на вспышку производится путем опускания в тигель узла поджига. Вспышка регистрируется автоматически при помощи детектора вспышки и на дисплее аппарата отображается значение температуры вспышки.

Нагревательную ванну включают и нагревают испытуемый продукт в тигле. Перемешивание ведут, обеспечивая частоту вращения мешалки от 1,5 до 2,0 в секунду, а нагрев продукта – со скоростью от 5 °С до 6 °С в 1 минуту. Измеряют барометрическое давление.

Испытания на вспышку проводят при достижении температуры на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки.

Испытание на вспышку проводят при повышении температуры на каждый 1°C для продуктов с температурой вспышки до 104°C и на каждые 2°C для продуктов с температурой вспышки выше 104°C .

В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают, приводя в действие расположенный на крышке механизм, который открывает заслонку и опускает пламя. При этом пламя опускают в паровое пространство за 0,5 секунд, оставляют в самом нижнем положении 1 секунду и поднимают в верхнее положение.

За температуру вспышки принимают показания термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью продукта внутри прибора.

Не следует принимать за температуру вспышки окрашенный (голубоватый) ореол, который иногда окружает пламя перед тем, как оно вызывает фактическую вспышку.

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 1°C или на 2°C . Если при этом вспышки не произойдет, испытание повторяют вновь.

При применении газовой зажигательной лампочки последняя в процессе испытания должна находиться в зажженном состоянии для исключения возможности проникновения газа в тигель.

Если в процессе какого-либо испытания на вспышку зажигательная лампочка погаснет в момент открытия отверстий крышки, то результат этого определения не учитывают.

Обработка результатов

Вычисляют температуру вспышки с поправкой на стандартное барометрическое давление 101,325 кПа, 1,03 бар, 760 мм.рт.ст. алгебраическим сложением найденной температуры и поправки, определенной по формуле (1) или (2), или (3).

$$\Delta t = \frac{101,325 - P}{3,3} \times 0,9 \quad (29)$$

$$\Delta t = 0,0362(760 - P) \quad (30)$$

где Р – фактическое барометрическое давление в (1) – кПа, (2) – барах, (3) – мм.рт.ст.

Литература

1. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

Определение температуры застывания

Температура застывания нефти. Температура застывания нефти - важный показатель, поскольку определяет условия сохранения нефтью подвижности при перекачках и хранении. Температура застывания нефтей колеблется в очень широких пределах от -50 до 30-35 °С (для высокопарафинистых).

Застывание нефти и нефтепродуктов вызывается резким увеличением вязкости при низких температурах, а также наличием в них растворенных высокомолекулярных парафинов, которые постепенно, в зависимости от температуры их плавления и растворимости, переходят при охлаждении в твердое состояние и образуют кристаллическую решетку, внутри которой удерживаются загустевшие жидкие углеводороды. Зная температуру застывания нефти, можно в какой-то мере судить о количественном содержании в ней парафина.

Существенное влияние на температуру застывания оказывает присутствие асфальто-смолистых веществ, которые обволакивают частицы парафина и, тем самым, затрудняют образование кристаллической решетки. Поэтому из двух нефтей с одинаковым содержанием парафина температура застывания будет выше у той, которая содержит меньше смолистых веществ.

В противоположность индивидуальному веществу, обладающему постоянной температурой застывания, нефть вследствие сложного состава теряет постепенно подвижность. Предварительная тепловая обработка также влияет на температуру застывания нефти.

Признаки, по которым приходится судить о низкотемпературном свойстве нефтепродукта, выбраны чисто условно, а само определение температуры застывания производится по стандартной методике (ГОСТ 20287-91).

Определение температуры застывания. Температурой застывания считают температуру, при которой испытуемый нефтепродукт загустевает настолько, что при наклоне пробирки уровень продукта остается неизменным в течение одной минуты.

Обезвоженный продукт наливают в сухую чистую пробирку до метки в приборе (рис. 6), при помощи корковой пробки плотно вставляют термометр по оси пробирки так, чтобы резервуар термометра находился на уровне 8-10 мм от дна пробирки. Эту пробирку выдерживают в водяном термостате при температуре 50 ± 1 °С до тех пор, пока продукт не примет температуру бани. После этого пробирку с продуктом и термометром извлекают из водяной бани, вытирают досуха и помещают в пробирку-муфту. Собранный прибор охлаждают при комнатной температуре до 35 ± 5 °С, а затем помещают в сосуд с охлаждающей смесью, температура которого установлена на 5 °С ниже предполагаемой температуры застывания. В охлаждающей смеси температуру поддерживают с точностью до 1 °С. Когда продукт в пробирке примет предполагаемую температуру определения, прибор наклоняют на 45°, не вынимая из охлаждающей смеси, и держат в таком положении 1 мин, затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро протирают и смотрят, не сместился ли мениск испытуемого продукта. Если мениск сместился, то содержимое пробирки вновь нагревают до 50 °С и производят определение температуры застывания повторно при температуре охлаждающей смеси на 4 °С ниже, чем в первом случае. Определение повторяют до тех пор, пока при некоторой температуре мениск не перестанет смещаться. За температуру застывания испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое температур, установленных при двух параллельных испытаниях, при условии, что расхождение между ними не превышает 2 °С.

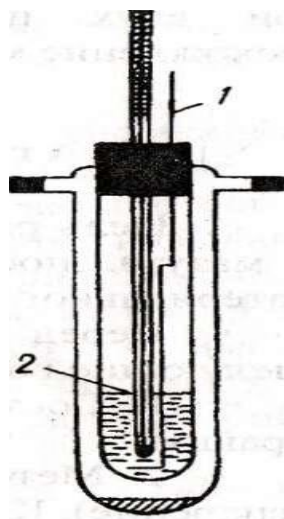


Рис. 23. Прибор для определения температуры застывания:

1 — мешалка; 2 — пробирка с меткой

Определение низкотемпературных свойств нефтепродуктов

По мере охлаждения индивидуального химического соединения наступает его переход из жидкого состояния в твердое. Этот переход протекает при постоянной температуре, называемой температурой плавления, численное значение которой в большинстве случаев совпадает с температурой затвердевания.

Каждое индивидуальное химическое соединение имеет свою температуру плавления, которая является его физической константой. По ней можно судить о чистоте химического соединения, т.к. всякие посторонние примеси понижают температуру плавления.

Нефть и продукты ее переработки не имеют определенной температуры плавления перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры их отдельные компоненты или примеси становятся постепенно более вязкими и малоподвижными, а некоторые из них переходят в твердое стекловидное состояние и выделяются в виде осадка или кристаллов. Поэтому признаки, по которым приходится судить о низкотемпературных свойствах нефтепродуктов, выбраны чисто условно, а сами определения проводятся по строго стандартизированным методикам.

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие показатели: для нефти, нефтяных масел, дизельных и котельных топлив - температура застывания; для карбюраторных, реактивных и дизельных топлив - температура помутнения; для карбюраторных и реактивных топлив, содержащих ароматические углеводороды, - температура начала кристаллизации.

Температура застывания

За температуру застывания принимают условно ту температуру, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый продукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 минуты.

Температура застывания не является физической константой, а представляет собой определенную техническую характеристику, по которой судят об эксплуатационных свойствах данного нефтепродукта. Эта характеристика имеет большое практическое значение при всех товарно-транспортных операциях при низких температурах, а также при использовании нефтепродуктов в зимних условиях.

Застывание нефти и нефтепродуктов вызывается резким увеличением вязкости при низких температурах, а также наличием в них растворенных твердых парафинов и церезинов, которые постепенно, в зависимости от температуры их плавления и растворимости, переходят при охлаждении в твердое состояние и образуют кристаллическую решетку, внутри которой удерживаются загустевшие жидкие углеводороды. Зная температуру застывания можно иметь некоторое представление о количественном содержании парафина в продукте. Чем больше содержание парафина, тем выше температура застывания.

Температурой помутнения называется температура, при которой топливо начинает мутнеть. По этому показателю судят о гигроскопичности карбюраторных и реактивных топлив и о возможности

выпадения кристалликов льда, засоряющих топливоподающую систему, что чрезвычайно опасно при эксплуатации авиадвигателей.

Гигроскопичность топлива повышается при увеличении содержания в нем ароматических углеводородов, которые специально добавляются к авиационным топливам и входят, как правило, в состав топлив для воздушно-реактивных двигателей.

За температуру начала кристаллизации принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным взглядом обнаруживаются кристаллы.

Этот показатель виден для характеристики авиационных и реактивных топлив, богатых ароматическими углеводородами, которые имеют более высокие температуры затвердевания, чем углеводороды других классов. Особенно это касается бензола, который застывает при 5.5°C.

Приборы, реактивы, материалы

Нефтепродукт, аппарат ЛНЗ-75, стандартная пробирка, термометр на -80-100°C, снег (лед), соль поваренная.

Порядок работы

Перед определением испытуемый нефтепродукт обезвоживают. В случае значительного содержания воды ее отделяют отстаиванием в делительной воронке. Дальнейшее обезвоживание проводят перемешиванием нефтепродукта в течение 15 мин. с прокаленным безводным серноокислым натрием и фильтрованием верхнего углеводородного слоя. Обезвоженный образец выдерживают при комнатной температуре в течение 24 часов.

Переносят в плоскодонную пробирку с термометром, нагревают на водяной бане до температуры приблизительно на 9°C выше предполагаемой температуры застывания и охлаждают до 36°C. После такой подготовки пробирку с образцом помещают в баню с охладительной смесью (лед с солью, снег с солью). По мере понижения

температуры на 3 °С пробирку вынимают и проверяют подвижность нефтепродукта при наклоне. Если при наклоне продукт остался неподвижным, пробирку помещают горизонтально. Температура застывания считается установленной, если образец остался неподвижным в течение 5 с (по секундомеру).

Литература

1. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.

Библиографический список

1. ГОСТ 10577-78 Нефтепродукты. Методы определения содержания механических примесей.
2. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.
3. ГОСТ 19121-73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе.
4. ASTM D 4294 Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
5. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
6. ГОСТ Р 50442-92 Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы.
7. ISO 8754:2003 - IP 336 Нефтепродукты - Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
8. EN ISO 20847-2004 - IP 496/05 Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия.
9. ASTM D 6445-99(2004) Стандартный метод определения серы в бензине посредством энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии.
10. ASTM D 7212-06 Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием низкофоновой пропорциональной счетки.
11. ASTM D 7220-06 Стандартный метод определения низких содержаний серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной

спектрометрии с использованием поляризованного излучения.

12. IP 532-06 Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с использованием поляризованного излучения.

13. ГОСТ 3900-85 Методы определения плотности

14. Методические указания для выполнения работ по физико-химическому анализу нефти и нефтепродуктов, раздел 1, Казань, 1978.

15. ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.

16. Методические указания для выполнения работ по физико-химическому анализу нефти и нефтепродуктов, раздел 2, Казань, 1978.

17. Джеймс Г.Спейт Анализ нефти. Справочник: пер. с англ. Под ред Л.Г. Нехамкиной, Е.А.Новикова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 480 с.

18. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М.Капустина.-М.: Химия, Колосс, 2006.-400 с.

19. ГОСТ 1756-2000 Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров.

20. ГОСТ 31378-2009 Нефть. Общие технические условия.

21. Методы анализа, исследований и испытаний нефтей и нефтепродуктов (нестандартные методики) / Всесоюзный научно-исследовательский по переработке нефти (ВНИИ НП), М.: 1984 г.

22. Руководство по анализу нефтей / под ред. А.И. Богомолова и Л.И. Хотынцевой, Л.: Изд. «Недра», 1966 г.

23. ГОСТ 19932-99 Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона.

24. ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности.

25. ГОСТ 4333-87 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.
26. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
27. ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания.
28. Рыбак В.М. Анализ нефти и нефтепродуктов, М.: Гостехиздат, 1962.
29. Нефтепродукты. Методы испытаний, ч.1, М.:Изд-во стандартов, 1967.

Учебное издание

Фахретдинов Павел Сагитович
Абдрафикова Ильмира Маратовна
Мухаматдинов Ирек Изаилович

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ
И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ**